This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

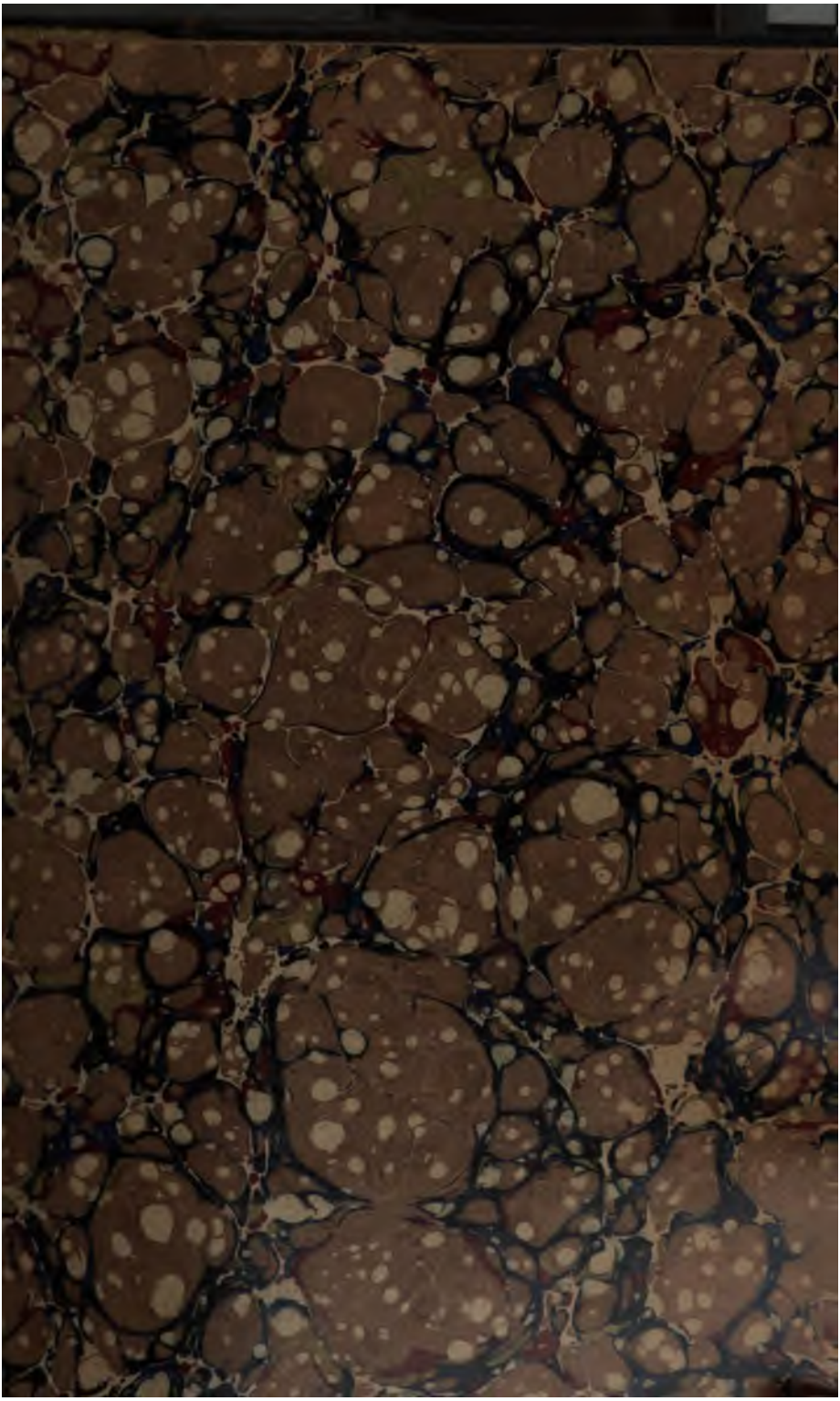
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

LELAND·STANFORD·JVNIOR·VNIVERSITY



Stanford University Lib.
JUIN 24
1914

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XI —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	> <
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	R^t
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool.
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	transf.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMPRENANT

LES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

ET LES BREVETS FRANÇAIS

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, LINDET, MAQUENNE.

COLLABORATEURS :

MM. V. AUGER, E. BLAISE, L. BOURGEOIS, P. CARRÉ, A. CORVISY, HÉBERT, MARCH, MARIE, MARQUIS, F. REVERDIN, SOMMELET, V. THOMAS, A. VALEUR, VEZES, WAHL.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS.

ANNÉE 1912

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XI.

PARIS

SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 44, Rue de Rennes

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1912

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	*C. R.*
Annales de Chimie et de Physique	*Ann. Chim. Phys.*
Journal de Pharmacie et de Chimie.	*Journ. de Ph. et de Ch.*
Bulletin de la Société française de minéralogie	*Bull. Soc. min.*
Annales de l'Institut Pasteur.	*Ann. Instit. P.*
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	*R. tr. ch. P.-B.*
Archives néerlandaises.	*Arch. néerl.*
Bulletinul Societati de Sciinte.	*Bull. Soc. sci.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. . . .	*D. ch. G.*
Annalen der Chemie und Pharmacie	*Ann. Chem.*
Monatshefte für Chemie	*Mon. f. Ch.*
Journal für praktische Chemie	*Journ. f. prakt. Ch.*
Journal de la Société physico-chimique russe . .	*Journ. Soc. phys. chim. R.*
Zeitschrift für physiologische Chemie.	*Zeit. physiol. Ch.*
Zeitschrift für physikalische Chemie	*Zeit. physik. Ch.*
Zeitschrift für analytische Chemie	*Zeit. anal. Ch.*
Zeitschrift für anorganische Chemie.	*Zeit. anorg. Ch.*
Archiv der Pharmazie	*Arch. d. Pharm.*
Dinglers polytechnisches Journal.	*Ding. J.*
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	*Z. f. Kr.*
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie.	*N. J. f. Min.*
Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen.	*Tsch. min. Mitt.*
Chemiker Zeitung	*Chem. Zeit.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Zeit. f. angew. Chem.*
Chemische Industrie.	*Chem. Ind.*
Journal of chemical Society.	*Chem. Soc.*
Chemical News	*Chem. News.*
The journal of the American chem. Society.	*Am. chem. Soc.*
American chemical Journal.	*Am. chem. Journ.*
American Journal of science.	*Am. J. of sc.*
The Journal of physical Chemistry	*Chemistry.*
Society of chemical Industry.	*Soc. chem. Ind.*
Gazzetta chimica italiana.	*Gazz. chim. ital.*
Atti della reale Accademia dei Lincei	*Atti r. accad. Linc.*
Biochemische Zeitschrift	*Biochem. Zeitschr.*
Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie . .	*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*

231480

BULLETIN
DE LA
SOCIETE CHIMIQUE
DE FRANCE

BUDGET PRÉVISIONNEL DE 1912

Etabli par la Commission des Finances composée de :

MM. Haller, Meunier, Moureu et Poulenc,

du Président et du Secrétaire général.

Recettes ordinaires.

	fr.	c.
Revenu du capital	10 200	»
Cotisations	27 200	»
Abonnements	13 600	»
Vente de tables, volumes, etc.	1 700	»
Annonces	1 500	»
Souscription du Syndicat des produits chimiques	100	»
	54 300	»

Recettes extraordinaires.

	fr.	c.
Prix divers	5 700	»
Vente de 12 obligations pour paiement de 25 feuilles supplémentaires pour le *Bulletin*	5 000	»
Total des recettes	65 000	»

Dépenses ordinaires.

	fr.	c.
Rédaction du *Bulletin*	9 000	»
Impression de 210 feuilles à 116 fr	24 360	»
Conférences (impression à part)	600	»
Table annuelle	2 100	»
Table décennale (annuité)	300	»
Table décennale (réserve)	2 000	»
Abonnements aux journaux	500	»
Bibliothèque, etc	1 000	»
Port du *Bulletin*, etc	3 000	»
Frais de recouvrement et de correspondance	1 200	»
Loyer de la salle des séances	600	»
Prix Nicolas Leblanc	250	»
Jetons de présence aux rédacteurs	400	»
Indemnité au secrétaire général	500	»
Honoraires du rédacteur	4 000	»
— de l'agent	1 200	»
Location et entretien des bureaux	1 750	»
Gratifications et allocations	270	»
	53 030	»

Dépenses extraordinaires.

	fr.	c.
Dépenses éventuelles pour prix	5 700	»
3e Souscription tables physico-chimiques internationales	500	»
Impression et rédaction de 25 feuilles supplémentaires pour le *Bulletin*	5 000	»
Total des dépenses	64 230	»
Excédent des recettes sur les dépenses	770	»
	65 000	»

Le budget prévisionnel de 1912 ne présente pas de différences sensibles avec le budget de 1911, sauf en ce qui concerne la somme prévue pour la publication des 25 feuilles supplémentaires; il se solde par un excédent de recettes de 770 francs.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 DÉCEMBRE 1911.

Présidence de M. BÉHAL, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. J. Louis DARRASSE, pharmacien, fabricant de produits chimiques, 13, rue Pavée, à Paris.

M. Léon P. J. DARRASSE, pharmacien, fabricant de produits pharmaceutiques, 13, rue Pavée, à Paris.

M. P. BYLA, industriel, 30, boulevard Jourdan, à Paris.

M. R. DELAUNAY, 234, boulevard Raspail, à Paris.

Sont nommés membres non-résidents :

M. G. LASÈGUE, préparateur à la Sorbonne, 17, Quai d'Alfortville, à Alfortville (Seine).

M. H. GOLDBLUM, privat-docent à l'Université de Genève, 10, Cours des Bastions, à Genève (Suisse).

M. Fr. STOCKHAUSEN, fonctionnaire de la Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt A. G., 7/9, Weissfrauenstrasse, à Francfort s/M. (Allemagne).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. R. CORNUBERT, ingénieur-chimiste, 6, rue Chomel, à Paris, présenté par MM. HALLER et TASSILLY.

M. BOUVET, licencié ès-siences, 3, rue Casimir-Delavigne, à Paris, présenté par MM. VALEUR et SOMMELET.

M. LUCE, pharmacien de 1re classe, 24, rue Campo-Formio, à Paris, présenté par MM. VALEUR et SOMMELET.

Est proposé pour être membre non-résident :

M. J. von DEN SPEK, 10 *bis*, Nicolaas Beetsstraat, à Utrecht (Hollande), présenté par MM. von ROMBURGH et FREUNDLER.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, de J. Post et B. Neumann (2e édition).

Traité de chimie générale, de M. Nernst (2e partie) (traduction française de A. Corvisy).

Recherches récentes sur le facies des cristaux, de P. Gaubert.

Les atmosphères des planètes, de Sv. Arrhénius.

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert.

M. P. Breteau a déposé un pli cacheté (n° 111) à la date du 8 décembre 1911.

Sur un perazoture de carbone.

M. G. Darzens communique des recherches sur un nouveau dérivé du carbone, un perazoture de formule CN^4. Si l'on remarque que le sous-azoture de carbone de M. Moureu a pour formule $CN.C\equiv C.CN$ et que le cyanogène doit être également écrit $N\equiv C.C\equiv N$, on doit conclure que ces deux azotures contiennent le carbone condensé c'est-à-dire combiné à lui-même.

M. Darzens s'est proposé de rechercher si la nature du carbone était telle qu'il puisse exister des combinaisons où le carbone n'aurait ses affinités qu'en relation avec de l'azote.

Il a été ainsi amené à tenter la préparation de l'azothydrate de cyanogène $N^3C\equiv N$.

Ce corps a pu être préparé avec facilité en faisant réagir N^3Na sur CNBr. La réaction se fait en solution aqueuse avec un notable dégagement de chaleur ; lorsqu'elle est terminée, on épuise à l'éther et la solution éthérée, après avoir été séchée sur SO^4Na^2, est distillée dans le vide. Le perazoture de carbone reste sous l'aspect d'un corps cristallin blanc.

Il fond à 35°,5, commence à se décomposer à 90° et détone violemment à 150°.

Le danger d'explosion doit imposer beaucoup de précaution et on ne doit le préparer que par petites quantités, 0gr,2 à 3 gr.

Ce perazoture a la propriété de donner une combinaison double avec l'azothydrate de sodium, combinaison extrêmement soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther.

Cette circonstance, importante à connaître, explique les rendements presque nuls dans la préparation si l'on fait réagir une molécule de CNBr sur deux molécules de N^3Na.

L'étude de ce corps sera continuée.

Le fer, élément très important pour la croissance de l'aspergillus niger, est-il un élément « indispensable » à la reproduction conidienne.

M. Javillier communique au nom de M. B. Sauton et au sien les recherches qu'ils ont effectuées sur le rôle du fer dans la formation du pigment noir des spores de l'Aspergillus niger. En l'absence de fer dans le milieu de culture, et en présence de la dose relativement massive de zinc correspondant au liquide normal de Raulin, l'Aspergillus ne donne pas de spores, même apigmentées. Le zinc est, dans ces circonstances, l'agent empêchant de la sporulation. En l'absence simultanée de fer et de zinc, l'Aspergillus peut former des conidées noires. Le fer, élément très important pour la *croissance* de la leucidinée, n'est pas l'élément fondamental, indispensable à la *formation des conidées* et à leur *pigmentation*.

Les auteurs énoncent toutefois des réserves sur l'intervention possible dans le phénomène de reproduction conidienne de doses de fer extrêmement petites, de l'ordre, par exemple, du 100.000.000e, doses que l'analyse ne leur aurait pas permis de déceler. De toutes façons, leurs expériences remettent entièrement en question le problème du mécanisme biochimique de la formation des conidées noires de l'Aspergillus et de la constitution de l' « Aspergilline ».

Les auteurs ont observé, à l'occasion de ces recherches, que l'acide sulfocyanique, formé par l'Aspergillus en l'absence de fer et en présence du zinc, ne se forme plus lorsqu'on vient à supprimer simultanément le fer et le zinc du milieu de culture. Le fer n'est donc pas indispensable, comme le pensait Raulin, pour mettre obstacle à la sécrétion de cette substance. C'est le zinc qui en provoque la formation, si bien que cet élément catalytique apparaît en toutes circonstances comme jouant un rôle prépondérant dans la physiologie de l'Aspergillus.

Réactions colorées de divers corps à fonction aminée en présence d'acides minéraux et de bichromate de potassium.

M. P. Thomas, au nom de M. Agulhon et au sien, communique sur les réactions colorées de divers corps azotés en présence d'acides minéraux et de bichromate de potassium. En chauffant à 100° des amines, des acides aminés, des phénols aminés, et des uréides avec un réactif au bichromate et à l'acide sulfurique convenablement préparé, on obtient une coloration verte lorsqu'il y a

réduction de l'acide chromique. Les divers corps étudiés peuvent être ainsi divisés en deux groupes. Les corps à noyau aromatique se reconnaissent à la teinte vert olive ou brune qu'ils déterminent.

On peut distinguer les corps dans lesquels l'exposant du C est faible, par ce fait qu'ils ne réduisent pas le réactif. Il est intéressant de remarquer que le groupement $CH^2NH^2.COOH$ paraît stabiliser la molécule vis-à-vis du réactif oxydant.

Lorsqu'on utilise un réactif au bichromate et à l'acide nitrique, on peut encore séparer un groupe peu étendu de corps oxydables à 100°.

L'emploi des deux réactifs, soit à froid, soit à 100°, permet de caractériser assez facilement des corps dont il serait difficile de faire l'analyse, si on n'en possède que de faibles quantités ; les auteurs donnent un exemple de classification des uréides et des bases puriques à l'aide de leur méthode.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Action de la chaleur sur les ocres (*Suite*). Modifications allotropiques ; par M. A. BOUCHONNET.

(4.12.1911)

Dans une étude précédente (*Bull.* (4), t. 9, p. 345; 1911), j'ai signalé que certaines ocres, chauffées graduellement et avec précaution, après avoir pris la teinte rouge connue, deviennent, à la température de fusion de l'argent, d'une couleur jaune cachou; elles semblent ainsi revenir à la nuance primitive, mais jouissent de propriétés différentes.

Cette variété particulière de la matière, que j'appellerai *variété* α, ne se produit qu'entre des limites de température assez restreintes (50° environ) et par une durée de chauffe ne dépassant pas de 40 à 50 minutes; à une température plus élevée, le produit noircit.

J'avais remarqué que les ocres de Vaucluse et du Nivernais se prêtaient facilement à cette transformation, tandis que celles de Bourgogne paraissaient se montrer réfractaires. En modifiant le *modus operandi* et en essayant divers types de fours, j'ai obtenu la variété α avec les ocres de tous les gisements.

Il est essentiel que le four dont on fait usage soit à T constante pendant tout le temps de l'opération; dans ce but, on a intérêt à utiliser un appareil dont la T maxima qu'il puisse atteindre soit celle que l'on désire obtenir. A cet effet, je me suis servi d'un four à moufle à réglage spécial, dont l'enceinte a, sur les fours à moufle ordinaires, le grand avantage d'être à une T uniforme dans toute son étendue; en outre, il atteint, après 2 heures de chauffe, sa T maxima (950-970°).

On peut arriver au même résultat avec les nouveaux fours à creuset Méker, mais il faut alors prendre beaucoup de précautions pour obtenir la variété α et retirer, à temps voulu, la substance du four qui atteint rapidement la T cherchée (960°). Si on enlève l'ocre au moment où elle est en pleine voie de transformation, elle est alors formée de deux zones bien distinctes : l'une est constituée par la modification rouge *non magnétique*, l'autre par la variété α *magnétique*.

J'ai préparé ainsi plusieurs échantillons montrant, dans le même récipient, le passage d'une phase à l'autre.

La fig. 1 représente les deux modifications d'une ocre de Vaucluse J C L S, firme Jacques Sauce et Cie; la partie supérieure plus sombre est constituée par la variété α; la partie inférieure plus claire, par la modification rouge; quelques grains rouges non encore transformés recouvrent l'ocre rouge.

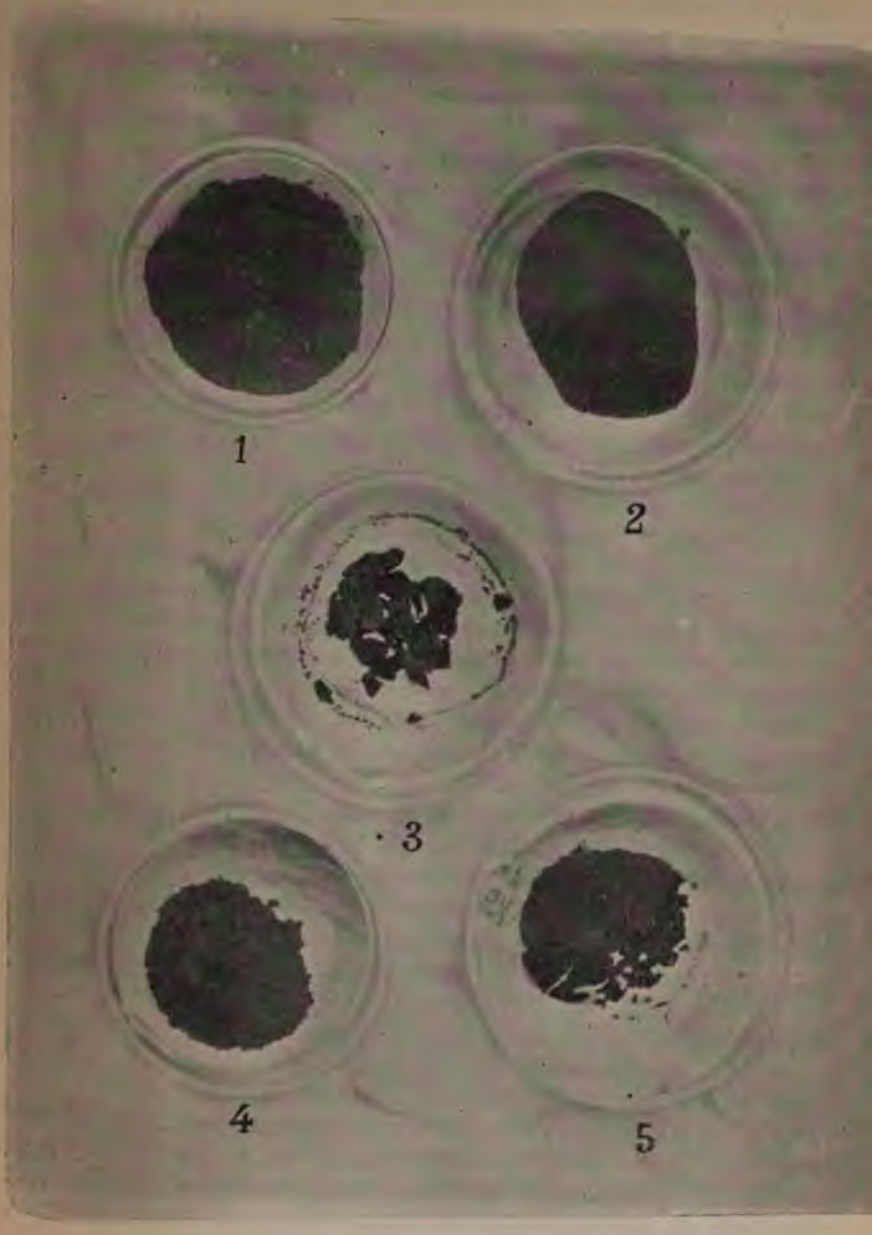
Dans la fig. 2, la transition est très nette; on est en présence d'une ocre du Nivernais, firme Dupuis et Texier, qui se prête facilement à la transformation.

Tandis qu'avec les ocres de Vaucluse et du Nivernais, la variété α se forme très aisément, elle ne se produit, avec les ocres de Bourgogne, qu'entre des limites de T plus rapprochées.

Cette étude a été étendue aux *ocres rouges naturelles* (connues dans le commerce sous le nom de *bol rouge*, *colcothar naturel*, *minium de fer*) que j'ai cherché à ramener à la nuance jaune. J'ai employé à cet effet deux ocres rouges S L B et R V D de la Chapelle-aux-Pots, firme Soc. des Ocres de l'Oise, un minium de fer naturel du Nivernais, firme Dupuis et Texier, titrant 62 0/0 de Fe^2O^3 et un colcothar naturel de Montluçon titrant 73 0/0 de Fe^2O^3 : toutes ces terres ont donné la couleur jaune cachou de la variété α.

La fig. 4 représente un échantillon d'un colcothar de Montluçon ayant subi un commencement de changement de nuance à la partie inférieure gauche.

Par analogie, j'ai cherché à produire la même modification avec



les oxydes ferriques préparés artificiellement, notamment avec les

oxydes précipités du sulfate et du chlorure et avec le colcothar ordinaire : aucune de ces substances ne donne la variété α. Suivant leur nature, elles prennent les couleurs rouge, brun, violet et noir ; ces modifications ne sont pas magnétiques.

Action de la chaleur sur la variété α. — Portée à une T supérieure à 970°, la variété α fonce et s'agglomère; avec les ocres de Bourgogne, elle devient noire assez rapidement.

La fig. 5 (p. 8), montre une ocre de Bourgogne J F L S qui a été portée brusquement à 1100° ; dans cet échantillon, il existe les trois teintes des modifications rouge et noire et de la variété α qui forme un mince filet entre les deux premières.

Dans l'échantillon fig. 4 (p. 8) (ocre de Bourgogne I S, firme Lefranc), la substance a été chauffée à 1200° pendant 2 heures et a subi un commencement de fusion; on voit nettement le retrait considérable qui s'est produit de la partie annulaire au centre.

Au-dessus de 1200°, les ocres fondent en une masse noirâtre spongieuse, pour donner à 1600° un corps vitrifié noir de jais et d'une très grande dureté : il raye le verre.

Il était intéressant de savoir s'il y avait décomposition de l'oxyde ferrique à ces différentes températures ou encore s'il y avait oxydation de la petite quantité d'oxyde ferreux contenue dans l'ocre primitive; aussi, les diverses modifications obtenues ont été analysées.

Comme le montre le tableau ci-dessous, la variété α qui semblerait devoir renfermer plus d'oxyde ferreux que la modification rouge, puisqu'elle se produit à T plus élevée, en contient souvent moins. La décomposition de l'oxyde ferrique n'a lieu qu'au-dessus de 1050°. A 1150°, elle est déjà très sensible et la proportion de Fe^3O^4 formé s'accroît avec la durée de la chauffe. A 1600°, la quantité de Fe^3O^4 obtenue augmente considérablement, mais l'oxyde ferrique n'est pas encore totalement décomposé.

Ce résultat concorde avec les récents travaux de Weiss (*Journal de Physique*, t. 9, mai 1910) : ce dernier, pour être sûr de chasser tout l'oxygène en excès, a calciné de l'oxyde ferrique pur au chalumeau oxhydrique; il a dû porter la matière à une T supérieure à celle de la fusion du platine et chauffer assez longtemps pour obtenir Fe^3O^4 pur.

Hilpert (*D. ch. G.*, t. 42, p. 4893; 1909) dit que la proportion de Fe^3O^4 formé à 1300° ne dépasse pas 5 0/0; dans les ocres, au contraire, cette proportion est beaucoup plus élevée, puisque la transformation est déjà très avancée.

Gisement.	Firme.	Nature de la modification.		FeO
Ocre de Bourgogne.	Jacques, Sauce et Cie.	Modification rouge	850°	0,22
		Variété α.....	950	0,26
		Modification obtenue à...	1200	19,02
		— ...	1600	20,01
Ocre de Vaucluse.	Jacques, Sauce et Cie.	Modification rouge	850°	0,74
		Variété α.....	950	1,03
		Modification obtenue à...	1200	17,56
		— ...	1600	18,48
Ocre de Bourgogne.	Lefranc.	Modification rouge	850°	0,65
		Variété α.....	950	0,62
		Modification obtenue à...	1200	21,86
		— ...	1600	24,11
Ocre de l'île d'Elbe.	Dr Krantz.	Modification rouge	850°	0,91
		Variété α.....	950	1,06
		Modification obtenue à...	1200	22,32
		— ...	1600	25,86

Propriétés des ocres modifiées. — Les propriétés de la variété α diffèrent sensiblement de celles de l'ocre jaune naturelle et de celles de l'ocre « modification rouge ».

Densité. — En particulier, la densité croît de l'ocre jaune à la modification noire, obtenue à 1600° ; de l'ocre jaune à la modification rouge, la différence est déjà sensible, et de l'ocre rouge à la variété α l'accroissement est encore plus grand. On trouve dans le *Dictionnaire de Wurtz* (t. 1, p. 383) que la densité des ocres varie de 1,6 à 2,24. Plus récemment, Baucke (*Zeit. analyt. Ch.*, t. 37, p. 668, 1898) dit que la densité 4,2 correspond aux meilleurs produits. Or, les terres que j'ai étudiées m'ont donné des résultats intermédiaires, comme le montre le tableau ci-dessous.

Nature du gisement.	Firme.	Densité de l'ocre jaune.	Densité de la modification rouge (850°).	Densité de la variété α (950°).	Densité de la modification noire (1600°).
Ocre de Vaucluse...	Jacques et Sauce.	3,37	3,55	3,77	3,81
— Bourgogne.	Id.	3,153	3,164	3,19	3,23
— Ru.....	Lefranc	3,78	3,80	3,19	4,09
— Nivernais..	Dupuis et Texier.	3,17	3,38	3,02	3,51

Lumière. — Les différentes modifications allotropiques des ocres sont aussi solides à la lumière que les terres qui les ont engendrées.

Plasticité. — La plasticité diminue au fur et à mesure qu'on élève la T d'une ocre naturelle et paraît dans certains cas devenir nulle dès qu'on a atteint 800-850°. Ce caractère est très net avec la variété α qui est granuleuse au toucher. Cependant, la plasticité peut lui être rendue en grande partie, si on a le soin de porphyriser pendant longtemps la substance et de la laisser séjourner dans l'eau, comme on le fait pour les argiles.

La cause de ce phénomène n'est pas encore connue, bien que différentes explications en aient été données (1). D'après Schloesing (2) et Rohland (3), les argiles doivent être assimilées à des matières colloïdales, par suite de la présence de principes, soit organiques, soit minéraux. Il faudrait donc admettre qu'en porphyrisant la variété α, on la rend plastique parce qu'on la transforme par broyage en une substance colloïdale. Cette expérience serait, en effet, vraisemblable, si les ocres n'étaient pas chauffées et s'il n'y avait pas destruction des matières organiques. La plasticité ne se développerait-elle pas plutôt, suivant la théorie de Vogt (4), par le fait que les particules de la variété α, réduites à de très petites dimensions, retiennent de l'eau qui, par capillarité, forme le lien mobile permettant à la pâte de bien se malaxer? En ce qui concerne la variété α, il y a lieu de remarquer que la plasticité est notablement augmentée si on la porphyrise avec un peu d'alumine hydratée.

Cette plasticité permet donc d'appliquer la variété α à tous les usages connus pour les ocres; elle donne des tons soutenus qui sont en même temps très doux, peu communs et solides. Comme les ocres jaunes, elle se délaye très bien sous la palette, à l'eau gommée et à l'huile. La modification noire (1600°), extrêmement dure, est dépourvue de toute plasticité.

Magnétisme. — La variété α est très magnétique tandis que la modification rouge ne l'est pas; la perméabilité magnétique décroît si on maintient longtemps la T à 950-980° ou si on élève la T; elle augmente de nouveau à partir de 1200°, de telle sorte que la modification noire formée à 1600° (renfermant de 20 à 35 0/0 de Fe^3O^4) est douée d'un grand pouvoir magnétique.

(1) *Tonindustrie Zeitung*, t. 41, p. 813, 1891.
(2) C. *R.*, t. 78, p. 1700, 1874.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, t. 41, p. 325, 1904.
(4) *Bull. Soc. Encourg.*, mai 1897.

Action des acides. — Tandis que les ocres jaunes et rouges sont solubles dans les acides, la variété α et les autres modifications sont insolubles, même à chaud, sauf dans l'acide fluorhydrique. Ces modifications, chauffées en tube scellé pendant 24 heures à 210°, avec HCl, ne se dissolvent pas. On utilisera donc, pour l'analyse, un mélange d'HCl et de HF ; pour éviter l'oxydation du fer (ferreux), on opère dans un vase fermé en platine, dans lequel on fait passer pendant l'opération un courant de CO^2.

Conclusions. — La transformation des ocres naturelles en variété α semble indiquer une modification moléculaire de l'oxyde ferrique plutôt qu'une décomposition des matières en présence. Jusqu'alors, Malagutti (1) avait remarqué que les dépôts ocreux qui existent dans les eaux ferrugineuses carbonatées deviennent magnétiques quand on les chauffe à l'air, mais on ne trouve dans son mémoire aucune donnée sur la température. Il fut surpris de ne pas trouver la moindre trace de FeO, ni de Fe métallique. Le dépôt était formé de 80 0/0 de Fe^2O^3.

Pour la variété α, il était naturel de penser que Fe^2O^3 est partiellement transformé en Fe^3O^4, ce qui expliquerait ainsi les propriétés magnétiques qui se développent à 950° ; mais l'expérience montre que la variété α contient souvent moins de FeO que la variété rouge. Le pouvoir magnétique de la variété α est donc dû à une modification moléculaire de l'oxyde ferrique, qui a probablement subi, à cette T, des condensations diverses.

Le magnétisme disparaissant par une chauffe prolongée pour réapparaître très intense à 1600°, on doit en conclure, d'après l'analyse, qu'il est dû, à cette nouvelle T, à la transformation de l'oxyde ferrique Fe^2O^3 en oxyde magnétique Fe^3O^4.

(Travail fait à l'Institut de chimie appliquée.)

N° 2. — La fluorescéine comme révélateur du brome ; par M. H. BAUBIGNY.

(30.11.1911)

Baldi (2) et Padori (3) en faisant usage de la réaction que donne le brome avec la fluorescéine, et que j'ai introduite en 1897 (4) dans la science, comme permettant de décéler cet élément halo-

(1) *Ann. Ch. Ph.*, t. **69**, p. 214.
(2) *Arch. ital. de biolog.*, t. **29**, p. 353; 1898.
(3) *Bull. de la Soc. de méd. et chirurg. de Pavie*, 1898.
(4) *C. R.*, t. **125**, p. 654.

gène avec la plus grande netteté, même à l'état de traces, avaient cru pouvoir affirmer la présence de ce corps dans les glandes thyroïdes de l'homme et des animaux, pris à l'état normal. Plus récemment en 1906, dans un mémoire sur le même sujet et comprenant l'étude de différents organes du corps humain, Pribram (1) qui, par une méthode différente, n'a obtenu que des résultats négatifs, critique les travaux de ses deux devanciers ; il attaque notamment l'emploi de la fluorescéine pour ce genre de recherches.

« Il n'y a rien d'étonnant, dit-il, que Baldi, par exemple, ait pu croire à la présence du brome dans la glande thyroïde normale, surtout quand la preuve de son existence n'est donnée que par la réaction de la fluorescéine, que le chlore et particulièrement l'iode donnent aussi de même façon. »

Et pour donner *en toute certitude* la preuve de la présence du brome dans les organes soumis à son examen, s'ils en renfermaient, Pribram ajoute que « ne voulant pas se tenir pour satisfait, en jugeant comme suffisamment sûre une *réaction colorée quelconque*, il lui a paru nécessaire d'isoler le brome et de l'avoir en solution dans le sulfure de carbone, auquel cet élément communique une coloration extrêmement intense et caractéristique. Il faut seulement, ajoute-t-il, exclure de la dissolution toutes les impuretés pouvant nuire à la coloration du sulfure de carbone. »

C'était le retour aux vieilles méthodes insuffisantes et surannées, qui n'ont jamais donné et ne peuvent donner rien de précis dans le cas de traces infinitésimales de brome, traces qui, d'après les nombreuses études antérieures, peuvent seules exister dans nos organes et ne sauraient dès lors donner une coloration intense et caractéristique au sulfure de carbone. Que devient ainsi la grande précision à laquelle prétend Pribram? La trouve-t-il plus assurée par une coloration brune de ce solvant et à peine appréciable, alors surtout que cette teinte peut aussi être donnée par nombre d'impuretés, plutôt que par le fait d'un phénomène colorimétrique d'allure franche, extrêmement sensible et qui ne se produit que dans des conditions déterminées. Or, l'action du brome sur la fluorescéine, en la faisant virer du jaune au rose par suite de formation d'éosine, est un phénomène de cet ordre et ne constitue pas une réaction colorée quelconque, comme l'avance Pribram. Cette action chimique possède toutes les garanties désirables de spécificité et, de plus, n'exige pas pour être fidèle la présence de 0gr,005 de KBr, dose qu'ajoutait Pribram dans les expériences

(1) *Z. f. physiol. Chem.*, t. 49, p. 457.

faites comparativement à titre de contrôle. Elle est en tout cas préférable à un seul caractère physique, généralement insuffisant pour permettre d'affirmer avec certitude la présence d'un corps, surtout quand l'on n'en a que des traces. Si, de plus, comme dans la méthode de Pribram, ce caractère est également colorimétrique, puisque cet auteur attache toute importance à la coloration que le brome communique au sulfure de carbone, l'objection n'est vraiment pas heureuse.

En se privant d'un caractère spécifique basé sur une réaction d'une extrême sensibilité, il n'est donc pas étonnant que Pribram soit arrivé à des conclusions contraires à celles des autres auteurs.

Mais, dit Pribram, le chlore et particulièrement l'iode donnent aussi de la même façon cette même réaction.

En ce qui concerne le chlore, l'assertion de Pribram est erronée et fausse. Il n'y a aucune confusion possible, car les dérivés chlorés de la fluorescéine sont blanchâtres et ne peuvent être confondus avec les dérivés bromés, l'éosine notamment, dont l'éclat et la fraîcheur de teinte l'ont fait employer en teinture pour les roses. Cette différence, je l'ai indiquée dans ma note de 1897.

Quand à l'iode, s'il donne un produit coloré susceptible de prêter à confusion avec l'éosine, l'objection tombe d'elle-même, si l'on met en pratique le mode opératoire que j'ai indiqué. A la fin de la même note de 1897, j'ai dit en effet : « Pour terminer, nous ajouterons que la présence d'un iodure dans le mélange des sels alcalins ne peut en rien fausser les résultats, si on le transforme en iodate en chauffant la dissolution avec un peu de permanganate. De l'iodate étant formé, il ne peut plus se produire d'iode libre, lorsqu'on ajoute le sel de cuivre. » Depuis cette époque, de nombreuses séries d'expériences m'ont prouvé que la méthode n'est jamais en défaut. Si Baldi et Padori ont suivi mes indications de façon rigoureuse, leurs conclusions étaient parfaitement légitimes.

Mon but n'est d'ailleurs pas de défendre ces deux savants qui, certainement, sauraient fort bien se charger eux-mêmes de ce soin, et je n'aurais pas songé à remettre aujourd'hui en lumière le mémoire de Pribram, auquel, jusqu'à ce jour, je n'avais fait aucune allusion, parce que je pensais que, d'autre part, on ne lui accorderait pas plus d'attention ni d'importance qu'il n'en méritait.

Mais, récemment, a paru au bulletin de la Société (1) un travail où Labat, reprenant la question de la recherche du brome dans les

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 9, (4), p. 398; 1911.

organes de l'homme et des animaux, revient à la critique de Pribram.

« Enfin, dit Labat, après l'énumération des diverses méthodes qui ont été employées pour déceler le brome, on peut, comme Baldi et Padori, utiliser la méthode de Baubigny et Rivals (1). Cette dernière est excellente et, à vrai dire, seuls ces deux auteurs entre tous ont pu affirmer avec vraisemblance la présence du brome dans les produits qu'ils ont examinés... Mais Pribram (2) a fait à la méthode de ces auteurs une objection grave et non dépourvue de fondement. On sait, en effet, qu'ils caractérisent le brome en faisant passer des vapeurs entraînées sur un papier de fluorescéine, qui rosit par formation d'éosine. Or, il peut se faire parfois en même temps un dégagement d'iode ou de chlore qui provoquent aussi le virage au rose du papier réactif. Cela est vrai surtout pour l'iode ; mais quoi qu'il en soit, l'objection n'en persiste pas moins et la question de la présence du brome dans l'organisme reste de fait sans solution. J'ai pensé à résoudre la question et, pour cela, j'ai dû chercher une réaction du brome à la fois très sensible et spécifique et une façon de traiter les bromures alcalins telle que le brome seul soit libéré, même en présence de notables quantités de sels halogénés différents. En ce qui concerne le premier point, j'ai dû, comme Baldi et Padori, m'arrêter au choix de la réaction de Baubigny, certainement la plus sensible de toutes et, en même temps, la plus caractéristique, à condition de rejeter l'emploi du papier réactif, justement critiqué par Pribrom... »

Tout d'abord, je ferai observer à Labat que ce que Pribram a condamné, ce n'est pas l'emploi du papier, mais bien la réaction elle-même, en tant que caractère spécifique; et, ainsi considérée, je crois que la question est réglée. En ce qui concerne le chlore, Labat le reconnaît d'ailleurs dans son mémoire (3) où je lis : « Ce dérivé chloré de la fluorescéine est si pâle, qu'il est inutile de s'en préoccuper » — de même que dans une publication ultérieure (4) qui m'a été communiquée, et où il dit : « Comme l'a constaté Baubigny lui-même, le composé que donne le chlore avec le papier à la fluorescéine est blanchâtre et par suite à peine visible. Il en est de même, quand on opère en milieu humide, comme j'ai pu le constater... »

(1) *C. R.*, t. 125, p. 527-607 et 654.
(2) *Loc. cit.*
(3) Note 5, p. 395.
(4) *Bull. des trav. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux*, 51e année, p. 217 ; mai 1911.

Reste l'iode. Or, d'autre part (1), Labat a écrit : « La réaction de Baubigny ne le cède en rien à la précédente (action du brome sur le réactif ioduré) au point de vue de la sensibilité, mais elle a en outre l'avantage d'offrir toutes les garanties de spécificité *lorsqu'on sait la manier.* »

Que penser alors de l'observation grave et non dépourvue de fondement de Pribram, pour conserver les termes de Labat, s'il y ajoute cette dernière critique? puisque, d'après lui, la réaction que j'ai préconisée est excellente, très sensible et possède tous les avantages, *lorsqu'on sait la manier.*

Après les indications et les détails donnés dans ma note de 1897, je ne croyais cependant pas pouvoir être taxé de ne pas savoir manier la réaction, dont j'ai été le premier à faire emploi — car il semblerait que ce soit à cela que se résume la critique personnelle de Labat — et être soupçonné de confondre l'iode et le brome, après avoir donné avec Rivals une méthode de séparation des trois éléments halogènes, et que j'ai des raisons de croire assez précise.

En principe, pour déceler le brome, je ne tiens pas plus au papier qu'à la solution de fluorescéine qu'emploie Labat; peu importe la technique, quand le principe est bon. Mais j'ai donné la préférence au papier, parce que j'ai trouvé son emploi plus commode. Les stries roses d'éosine formées sur le papier, aux endroits où passe le courant d'air chargé des vapeurs de brome, forment, avec les parties non altérées du papier d'une teinte jaune pâle, un contraste encore plus net que si on observe la transformation de la fluorescéine dans un liquide dilué.

J'ai pu ainsi avec le papier, en traitant, par le permanganate de potassium et le sulfate de cuivre, $0^{gr},300$ de sel marin contenant $0^{gr}.00003$ de brome (d'après dosage pondéral sur de grosses masses de ce sel), y caractériser très nettement la présence de cet élément halogène, sans chercher d'ailleurs à aller plus loin et à reculer la limite.

Je tiens donc l'emploi du papier à la fluorescéine, *fraîchement préparé* (2), comme absolument irréprochable pour reconnaître des traces de brome, et je ne puis laisser dire que le mode opératoire, tel que je l'ai donné, peut conduire à une erreur, car l'affirmation est erronée.

(1) *Bull. des trav. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux*, 51e année, p. 159; avril 1911.

(2) Je dis. *fraîchement préparé*, parce que le papier perd en sensibilité avec le temps.

Je n'avais d'ailleurs en vue, en employant la fluorescéine, que la recherche d'un révélateur du brome, ayant par principe peu de foi dans la valeur des dosages colorimétriques. Sans doute, c'est le droit de Labat de donner la préférence à la solution de fluorescéine et d'y faire barboter les vapeurs de brome entraînées par un courant d'air, s'il a comme but pareil mode de dosage ou l'observation des bandes d'absorption des divers dérivés halogénés de la fluorescéine signalés et étudiés déjà par Le Royer en 1886 (1). Mais, je le répète, en tant que mode révélateur, l'emploi du papier ne le cède en rien à celui de la dissolution.

N° 3. — Réfraction moléculaire de composés azoïques; par M. H. Duval.

(4.12.1911)

Le but de ce travail était de déterminer pour le cas particulier de composés azoïques, tant sur des solutions de ces corps que sur les corps purs, la valeur de la réfraction moléculaire, et de rechercher l'influence :

1° du solvant ;

2° de la position des substitutions, de façon, en particulier, à se rendre compte si la série ortho possède la même constitution que les autres séries ;

3° de la température d'observation et, en particulier, l'effet du phénomène de surfusion.

J'ai examiné en outre quelle concordance fournissaient les résultats obtenus ainsi expérimentalement, avec ceux donnés par la loi de Brühl sur l'additivité atomique.

Les résultats obtenus furent les suivants :

1° Le solvant paraît avoir une influence sensible sur la valeur de la réfraction moléculaire ;

2° La position ortho ou méta du groupement substitué ne détermine qu'une variation trop faible pour conclure à une constitution différente des composés ;

3° La température agit en augmentant faiblement mais progressivement la valeur de la réfraction moléculaire. D'autre part, le phénomène de surfusion ne donne lieu à aucune action notable.

Enfin, si l'on adopte pour l'azote la valeur indiquée par

(1) Thèse de Le Royer (et non Royer, comme l'écrit Labat) : *Recherches sur l'acide β-dichlorophtalique*, Genève 1886.

Brühl (1), on obtient pour la réfraction moléculaire des nombres sensiblement inférieurs à ceux obtenus par l'observation.

Avant d'indiquer les procédés mis en œuvre et de discuter les résultats obtenus, je décrirai la préparation ou, suivant les cas, la purification des corps qui m'ont servi dans ces recherches.

o.-Benzène-azo-benzoate de méthyle. — Ce composé se prépare à partir de l'acide o-benzène-azo-benzoïque, obtenu lui-même suivant les indications de M. Freundler (2) par condensation de l'acide o-nitrosobenzoïque sur l'aniline. On prépare ensuite le sel d'argent de cet acide azoïque, par double décomposition entre l'o-benzène-azo-benzoate d'ammoniaque et le nitrate d'argent. Le précipité est essoré, lavé et séché rigoureusement à l'étuve, portée à 100-110° ; le rendement est quantitatif.

On fait alors réagir en tubes scellés 20 gr. d'o-benzène-azobenzoate d'argent sur 8^{gr},4 d'iodure de méthyle additionné de 15 gr. d'éther anhydre. Après 18 h. de chauffe au bain de sel, on essore et on lave la solution à l'eau, à l'hyposulfite de soude au 1 0/00, au carbonate de soude à 2 0/0, puis on sèche sur chlorure de calcium. On distille ensuite la majeure partie du solvant ; le résidu cristallise ; on le lave rapidement à l'éther glacé, puis on le fait de nouveau cristalliser dans ce solvant. On obtient ainsi 10^{gr},8 d'o-benzène-azo-benzoate de méthyle au lieu de 13^{gr},8, soit un rendement de 78,2 0/0, plus 1 gr. d'acide libre régénéré et provenant d'une trace d'humidité (0^{gr},05) dans les produits employés.

Cristaux rouges, solubles dans l'alcool, l'éther, moins solubles dans la ligroïne et fondant à 56°. Ils possèdent la curieuse propriété lorsqu'ils cristallisent soit par fusion et refroidissement, soit en solution concentrée, d'émettre, sans qu'on puisse observer une rupture de cristaux, même au microscope (3), des radiations lumineuses simulant l'étincelle, facilement visibles dans une demi-obscurité. Ils possèdent en outre la triboluminescence.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2317 ; N, 24^{cc},4 à 22°, sous 731 mm. — Trouvé : N 0/0, 11.90. — Calculé pour $C^{14}H^{12}O^2N^2$: N 0/0, 11.66.

o-Benzène-azo-benzoate d'éthyle. — Ce produit se prépare comme l'éther méthylique en prenant 16^{gr},8 d'o-benzène-azo-ben-

(1) Brühl, Correspondance particulière. Valeur adoptée pour les azoïques :

$$\begin{cases} N = 3{,}213 & \Delta = 3{,}13 \text{ pour la raie D} \\ N = 3{,}016 & \Delta = 3{,}38 \text{ pour la raie Ha.} \end{cases}$$

(2) Freundler, *C. R.*, t. 147, p. 981 ; 1908.

(3) Comparer Gernez, *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. 15, p. 516 ; 1908.

zoate d'argent, 7gr,8 d'iodure d'éthyle et 40 gr. d'éther anhydre. Après chauffage au bain de sel, essorage et lavage de la solution éthérée, on sèche sur chlorure de calcium, puis on distille dans le vide.

Liquide rouge, bouillant à 206-210° sous 12 mm. sans notable décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,2174 ; N, 21cc,8 à 23° sous 762 mm. — Trouvé : N 0/0 11.25. — Calculé pour $C^{13}H^{14}O^2N^2$: N 0/0, 11.02.

o-Benzène-azo-benzoate de propyle. — Même préparation que la précédente en prenant 16gr,8 d'o-benzène-azo-benzoate d'argent, 8gr,5 d'iodure de propyle et 40 gr. d'éther anhydre.

Liquide rouge bouillant à 210-215° sous 10 mm., sans décomposition notable.

Analyse. — Subst., 0gr,2643 ; N, 24cc,2 à 12°,5 sous 763 mm. — Trouvé : N 0/0 10,84. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^2N^2$: N 0/0, 10.44.

m-Benzène-azo-benzoate de méthyle. — L'acide m-benzène-azo-benzoïque a été préparé suivant le procédé indiqué par M. Freundler (1) en condensant l'acide m-aminobenzoïque sur le nitrosobenzène.

L'éthérification s'effectue en traitant 10 gr. d'acide m-benzène azo-benzoïque par 10 gr. de perchlorure de phosphore, en présence de 50 gr. de benzène. Lorsque tout est dissous, on ajoute 10 gr. à 12 gr. d'alcool méthylique absolu, on chauffe quelques instants au bain-marie, on lave la solution à l'eau et au carbonate de soude à 2 0/0, puis on sèche sur chlorure de calcium. On distille ensuite le benzène, puis le produit qui passe sans décomposition à 209° sous 12 mm. On le fait enfin cristalliser dans l'alcool méthylique.

Cristaux rouge orangé fondant à 59°.

m-Benzène-azo-benzoate d'éthyle. — Le m-benzène-azo-benzoate d'éthyle se prépare de la même manière que l'éther méthylique.

Petits cristaux rouge orangé, fondant à 36°, bouillant sans décomposition à 218° sous 38 mm. et solubles dans les solvants organiques.

Analyse. — Subst., 0gr,2330 ; N, 22cc,5 à 16° sous 763 mm. — Trouvé : N 0/0 11.25. — Calculé pour $C^{13}H^{14}O^2N^2$: N 0/0, 11.02.

(1) Freundler, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 216; 1907.

m-Benzène-azo-benzoate de propyle. — Par suite de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool propylique, il est de toute nécessité de réaliser l'éthérification en milieu pyridique et d'ajouter après la préparation du chlorure de m-benzène-azo-benzoyle, effectuée comme ci-dessus, 25 gr. de pyridine sèche. On ajoute ensuite lentement 12 gr. à 15 gr. d'alcool propylique et l'on continue comme ci-dessus puis on termine par deux distillations dans le vide.

Cristaux rouges fondant à 23°, bouillant sans décomposition à 234°, sous 17 mm. et très solubles dans les solvants organiques.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2537$; N, $23^{cc},2$ à $18^{\circ},5$ sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 10.49. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^{2}N^{2}$: N 0/0, 10.44.

p-Benzène-azo-benzoate de propyle. — L'acide p-benzène-azo-benzoïque a été préparé de la même façon que l'acide méta correspondant, c'est-à-dire en condensant 30 gr. d'acide p-amino-benzoïque sur 24 gr. de nitrosobenzène, en présence de 90 gr. d'acide acétique. Après 48 h. de repos on essore, lave et fait cristalliser le produit dans l'alcool.

Le p-benzène-azo-benzoate de propyle peut se préparer soit par l'intermédiaire du chlorure d'acide, en opérant exactement comme pour le m-benzène-azo-benzoate de propyle, soit au moyen du sel d'argent comme dans la préparation de l'éther ortho. Ce dernier procédé paraît préférable. On termine en faisant cristalliser le produit dans la ligroïne légère.

Cristaux rouges fondant à 64°, très solubles dans les solvants organiques et ne distillant pas dans le vide.

Analyse. — Subst, $0^{gr},1993$; N, $18^{cc},1$ à 18° sous 761 mm. — Trouvé : N 0/0, 10.44. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^{2}N^{2}$: N 0/0, 10.44.

Les autres composés qui m'ont servi dans ces recherches sur la réfraction moléculaire sont : l'azobenzène, le benzène, le phénol, la pyridine, le cyclohexane, le bromure d'éthylène, le nitrobenzène et l'acide acétique.

La purification de ces composés a été effectuée de la façon suivante : l'azobenzène par cristallisation dans la ligroïne. Son point de fusion était de 68°; le benzène par le procédé de M. Haller (1) au chlorure d'aluminium : $F = 5^{\circ},4$; le phénol synthétique du commerce par rectification à la colonne de Vigreux : $F = 40^{\circ},6$; la pyridine par dessication sur l'anhydride phosphorique, puis distillation dans le vide.

(1) Haller et Michel, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 15, p. 1067; 1896.

Les quatre derniers solvants de la liste indiquée plus haut, ont été purifiés par distillation, puis par plusieurs cristallisations successives, rejetant chaque fois la partie la plus fusible jusqu'à constance du point de fusion. Le cyclohexane fondait ainsi à 6°,3, le bromure d'éthylène à 9°,8, le nitrobenzène à 5°,25 et l'acide acétique à 16°,4.

N° 4. — Recherches sur la décomposition des aldazines par la chaleur (3e note); par MM. Paul PASCAL et Léon NORMAND.

(29.10.1911)

Dans une série de notes précédentes (1) nous avons montré la généralité de la réaction de décomposition des azines en dérivés stilbéniques, et nous signalions que, sauf dans le cas des azines hydroxylées et aminées, cette réaction pouvait constituer un mode de préparation rapide des dérivés du stilbène.

Pour être complet, notre exposé doit relater encore les résultats en partie négatifs obtenus dans l'étude de la décomposition des azines à poids moléculaire élevé ou des azines dérivant d'aldéhydes aromatiques polyhydroxylées.

L'azine β-méthoxynaphtoïque se décompose beaucoup plus régulièrement que l'azine β-oxynaphtoïque; on peut extraire par cristallisation et sublimation un peu d'un composé éthylénique en écailles brillantes, qui est le diméthoxynaphtyléthylène $CH^3OC^{10}H^6-CH=CH-C^{10}H^6OCH^3$.

Les rendements sont très faibles, une molécule-gramme d'azine ne dégageant à 362°,5 que 2l,850 d'azote sur 22l,4 disponibles ; et la production d'ammoniaque étant déjà considérable, car elle correspond pour une décomposition de 3 minutes de durée à un volume de 2l,500 d'azote sur les conditions normales de température et de pression.

L'azine vératrique $[(CH^3O)^2_{3,4}-C^6H^3-CH=N]^2$, distillée avec précautions, donne un faible rendement (5 0/0) d'un dérivé stilbénique, en paillettes blanches après 4 cristallisations dans l'alcool. Ce produit fond à 156° ; c'est le tétraméthoxy-3.4.3'.4'-stilbène. Dans cet exemple, la molécule-gramme d'azine ne perd à 324°,5 que 2l,22 d'azote gazeux, et 1l,05 d'azote à l'état d'ammoniaque. Ainsi donc, même en protégeant par méthylation les 2 fonctions phénol de

(1) *Bull.* 4, t. 9, p. 1029 et 1059.

l'aldéhyde initiale, le rendement en produit stilbénique est peu satisfaisant.

L'azine pipéronylique nous offre un exemple intéressant ; elle contient dans chaque noyau deux fonctions phénoliques protégées par un groupe méthylénique : $[CH^2<^{O}_{O}>C^6H^3\text{-}CH{=}N\text{-}]^2$. Cette éthérification incomplète protège mal l'azine contre l'action de la chaleur. Pas plus que l'azine de la vanilline, l'azine pipéronylique ne peut par décomposition donner le composé stilbénique correspondant ; quand on essaie de la décomposer par la chaleur, elle se boursouffle et laisse un coke poreux extrêmement abondant, pendant qu'il distille, à l'état très impur, un peu de l'azine inaltérée.

Conclusions et remarques.

Nous disposons déjà d'un nombre suffisant de données pour énoncer quelques résultats généraux, qu'une étude ultérieure permettra d'ailleurs de préciser et de compléter :

1° Les azines aromatiques se décomposent aux environs de 300°, en perdant de l'azote et de l'ammoniaque, et donnent surtout un dérivé stilbénique provenant du départ intégral de l'azote de l'azine ;

2° Le rendement est augmenté quand l'hydrogène du noyau aromatique placé en ortho par rapport au groupement fonctionnel $-CH{=}N^2{=}$ est remplacé par un groupe quelconque ;

3° Indépendamment de cette influence stérique, on peut remarquer que les rendements en dérivé stilbénique, dans une même série homologue, diminuent quand le poids moléculaire de l'azine augmente, ou, ce qui revient au même, quand la température de décomposition s'élève;

4° Quand l'un des groupements substitués sur les noyaux de l'azine possède une affinité résiduelle, comme les groupements OH, ArH^2, le rendement en dérivé stilbénique est abaissé considérablement ;

5° Enfin, quand plusieurs fonctions phénoliques sont attachées à chaque noyau aromatique de l'azine, leur éthérification ne les protège pas suffisamment dans la décomposition pyrogénée, et il est difficile d'en faire dériver, avec de bons rendements, les composés stilbéniques correspondants

Si les corps nouveaux que nous avons préparés viennent combler les vides existant encore dans certaines séries homologues d'azines

ou de dérivés stilbéniques, l'examen de leurs constantes physiques permet de faire quelques remarques d'un caractère assez général.

Ainsi, l'addition d'un atome d'oxygène dans une molécule relève presque toujours le point de fusion, soit qu'il sature des valences supplémentaires d'un élément polyvalent, comme dans les sulfones, les peroxydes, les dérivés iodosés; soit qu'il s'intercale entre deux radicaux mono-valents, comme dans les alcools ou les éthers-oxydes.

La généralité de cette remarque se vérifie encore ici, ainsi que le prouve le tableau suivant des points de fusion (P. F.).

	P. F.			P. F.	
Benzalazine	93	180	Stilbène	124	156
Diparaoxy	273		Diparaoxy	280	
Diparaméthyl	154	13	Diparaméthyl	181	31
Diparaméthoxy	167		Diparaméthoxy	212	
			Diparaéthyl	134,5	73,5
			Diparaéthoxy	208	
			Dimétaméthyl	56	41
			Dimétaméthoxy	97	

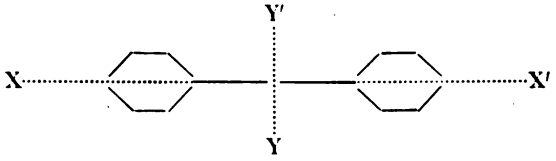
On retrouve même ici une vérification de la remarque souvent faite, d'après laquelle le remplacement de OH par OCH^3 détermine un abaissement du point de fusion. Il semble même que la règle s'étende aux éthers éthyliques et benzyliques, et que la dépression du point de fusion soit plus forte quand on remplace le radical CH^3 par le radical C^2H^5. Voici, dans cet ordre d'idées, quelques chiffres probants :

Benzalazines :	P. F.	Stilbènes :	P. F.
Diorthoxy	214	Diorthoxy	197
Diorthométhoxy	141	Diorthométhoxy	136
Diorthoéthoxy	131,6	Diorthoéthoxy	87,5
Diorthobenzyloxy	157,7	Diorthobenzyloxy	157,7
Dimétaoxy	204	Diparaoxy	280
Dimétaméthoxy	152	Diparaméthoxy	212
		Diparaéthoxy	208
Diparaoxy	273		
Diparaméthoxy	167		
Diparaéthoxy	(172,3)		
Diparabenzyloxy	209,5		

D'autre part, Carnelley, Marckwald et Franchimont ont fait admettre comme une loi assez souvent vérifiée que, de deux composés isomères, celui qui a la constitution la plus symétrique a le point de fusion le plus élevé.

L'évaluation de la symétrie est quelquefois difficile à préciser, surtout dans les composés aromatiques, et pour certaines séries homologues, on ne peut voir dans la loi précédente que la traduction synthétique d'un ensemble d'impressions.

Pour ce qui est des corps étudiés dans cette série de notes, la formule du carbure ou de l'azine fondamentale a deux axes probables de symétrie XX', YY' :



De deux isomères, celui dont les chaînes latérales se rapprocheront le plus (en ortho ou para) de ces deux axes, devra, d'après la remarque précédente, avoir le point de fusion le plus élevé. On peut vérifier cette présomption par l'examen du tableau suivant :

Benzalazines :	P. F.	Stilbènes :	P. F.
Diparaoxy	273	Diparaméthyl	181
Diorthoxy	214	Dimétaméthyl	56
Dimétaoxy	204		
		Diparachloro	154
Diparaméthoxy	167	Diorthochloro	97
Diorthométhoxy	141		
Dimétaméthoxy	(152)	Diparaméthoxy	212
		Diorthométhoxy	136
Diparaéthoxy	172,8	Dimétaméthoxy	97,5
Diorthoéthoxy	131,6		
		Diparaéthoxy	208
Diparabenzyloxy	209,5	Diorthoéthoxy	87,5
Diorthobenzyloxy	157,7		

Enfin, dans les dérivés dibromés des carbures stilbéniques, l'influence de la symétrie de la molécule devient beaucoup moins sensible. Le poids considérable des deux atomes de brome centraux atteint presque celui du reste de la molécule et rend négligeable l'importance des petites dissymétries précédemment très apparentes : les températures de fusion varient d'ailleurs peu d'un

corps à l'autre et, pour tous ces dérivés dibromés, sont comprises entre 170° et 210°. Ainsi on a :

Stilbènes :	P. F. du carbure.		P. F. du dibromure.	
Diparaméthyl.....	181	145	208	40
Dimétaméthyl	56		168	
Diparaméthoxy.....	212	76	197	7
Diorthométhoxy	136	38,5	190	4
Dimétaméthoxy.....	97,5		184	
Diparaéthoxy.....	208	120,5	(210)	9
Diorthoéthoxy.....	87,5		219	

Un mémoire ultérieur nous fera retrouver ce rôle de la masse des diverses parties de la molécule dans l'étude thermique des mélanges binaires d'azines, de dérivés stilbéniques et d'azométhines.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 5. — Sur les éthers méthoxy-benzoylacétiques ; par MM. A. WAHL et C. SILBERZWEIG.

(3.14.1911)

On sait que le benzoylacétate d'éthyle peut être transformé facilement en éther benzoylglyoxylique quand on le traite par les vapeurs nitreuses dans certaines conditions (1). Si l'on était tenté de généraliser cette réaction en l'appliquant aux dérivés de substitution de l'éther benzoylacétique, on se heurterait à une difficulté : c'est que le nombre de ces dérivés, actuellement connus, est très restreint et que la plupart d'entre eux seraient inutilisables pour une telle recherche. En effet, on a décrit jusqu'ici les dérivés, orthonitré (2), para-nitré (3), dinitré (4), p-bromé (5), ortho (6) et para-méthoxylé (7) du benzoylacétate d'éthyle. Le paranitro et le dinitrobenzoylacétate d'éthyle sont cristallisés, les autres sont des liquides

(1) A. Wahl, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **1**, p. 961 ; 1907.
(2) Needham et W. H. Perkin, *Chem. Soc.*, t. **85**, p. 148 ; 1904.
(3) Perkin et Bellenot, *Chem. Soc.*, t. **49**, p. 446 ; 1886 et Schlotterbeck, *D. ch. G.*, t. **42**, p. 2565 ; 1909.
(4) Behrend et Heymann, *J. prakt. Chem.*, t. **69**, p. 449 ; 1904.
(5) Hantzsch et Heilbronx, *D. ch. G.*, t. **43**, p. 68 ; 1910.
(6) Tahara, *D. ch. G.*, t. **25**, p. 1907 ; 1892.
(7) Schoonjans, *Rec. trav. ch. m. Pays-Bas*, t. **17**, p. 238 ; 1898.

qui tous, sauf l'anisoylacétate d'éthyle, se décomposent à la distillation même sous pression réduite. Or, les éthers α.β-dicétoniques, si l'on en juge par ceux qui ont été décrits jusqu'ici, présentent un point d'ébullition qui se confond à peu près avec celui des éthers β-cétoniques dont ils dérivent ; il est fort à craindre, qu'en partant d'un éther benzoylacétique que la distillation décompose, on arrive à un éther α.β-dicétonique également instable et qu'il serait par suite à peu près impossible d'isoler.

Il semblait donc tout indiqué de s'adresser à l'anisoylacétate d'éthyle dont l'etude sommaire a déjà été faite par M. Schoonjans qui décrit cet éther comme bouillant à 140-142° sous 10 mm. Mais l'un de nous a déjà eu l'occasion de signaler que ce point d'ébullition est inférieur d'environ 50° à la réalité (1). Si l'on considère de plus que, ni l'anisoylacétate d'éthyle, ni aucun de ses dérivés n'ont été soumis au contrôle de l'analyse, il en résulte que l'étude de ce composé est tout entière à reprendre. Enfin, si l'on remarque que l'isomère méta-méthoxylé n'est pas encore connu et que l'ortho-méthoxybenzoylacétate d'éthyle bien que déjà décrit par M. Tahara gagnerait à être mieux étudié, on comprendra les raisons qui nous ont engagés à nous occuper de la préparation et de la caractérisation des éthers méthoxybenzylacétiques avant de songer à leur transformation en éthers α.β-dicétoniques correspondants.

I. — MÉTHOXYBENZOYLACÉTATES D'ÉTHYLE.

Les procédés qui permettent de préparer les éther acylacétiques sont fort nombreux; nous nous sommes adressés au procédé de Claisen, c'est-à-dire que nous avons condensé l'éther acétique avec les éthers méthoxybenzoïques sous l'influence du sodium métallique d'après :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}COOC^2H^5 + CH^3\text{-}COOC^2H^5 + Na$$
$$= CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + C^2H^5ONa + H$$

Ces condensations ont été effectuées dans les conditions déjà indiquées pour la préparation des éthers hexahydrobenzoylacétiques (2), des éthers benzoylacétiques (3) et plus récemment pour la condensation de l'éther acétique avec ses homologues supérieurs (4).

(1) A. Wahl, *C. R.*, t. **148**, p. 552; 1909.
(2) A. Wahl et A. Meyer, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 957 ; 1908.
(3) A. Wahl, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 941 ; 1908.
(4) A. Wahl, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **23**, p. 545 ; 1911 et *C. R.*, t. **152**, p. 95.

Anisoylacétate d'éthyle. — Un ballon d'un litre bien sec est fermé par un bouchon percé de deux trous qui laissent passer, l'un un réfrigérant, et l'autre un tube à essai vertical ouvert à ses deux extrémités. Ce tube à essai porte lui-même un bouchon qui laisse passer l'extrémité d'une ampoule à brome assez courte. On met dans le ballon 1 mol. d'éther anisique et on chauffe au bain de paraffine ou de $CaCl^2$ puis on ajoute alternativement du sodium en fil et de l'acétate d'éthyle bien desséché sur du chlorure de calcium et distillé sur P^2O^5. On a soin de n'ajouter une nouvelle quantité de réactifs que lorsque le sodium précédemment introduit a à peu près disparu, ce qui demande une fréquente agitation. La quantité totale d'éther acétique à introduire est de 130 gr. (1 mol. 1/2) et celle de sodium est de 28 à 30 gr. (1 mol. 1/4). Elle est limitée par l'épaississement de la masse qui provoque un ralentissement de la réaction ; celle-ci exige 2 à 3 jours pour être complète (1). On verse alors le produit dans HCl étendu, reprend par l'éther, lave au carbonate de soude, à l'eau et concentre au B.-M. Le résidu renferme de l'éther β-cétonique, de l'anisate d'éthyle inaltéré ainsi que de l'acétylacétate d'éthyle qui s'est formé dans la réaction. Ces deux derniers produits peuvent être facilement séparés par distillation dans le vide, mais il est bon de s'arrêter lorsque le thermomètre marque 150° sous 10-12 mm., car il est presque impossible de continuer la distillation sans décomposer l'anisoylacétate d'éthyle qui reste. Nous avons précipité cet éther sous forme de son sel de cuivre peu soluble. Pour cela, le résidu de la distillation est versé dans un flacon ; on y ajoute une solution concentrée d'acétate de cuivre et de temps en temps quelques gouttes d'une dissolution de carbonate de potassium pour neutraliser l'acide acétique mis en liberté et qui gêne la précipitation du sel de cuivre. On agite énergiquement et quand la masse huileuse commence à se concréter, on ajoute de l'alcool jusqu'à ce que le liquide soit homogène. Le sel de cuivre, presque insoluble dans ce milieu, se précipite à l'état pur et cristallisé. Il est essoré, lavé à l'alcool et par décomposition par un acide minéral on en régénère l'éther β-cétonique. Le produit ainsi obtenu ne distille pas sans une décomposition partielle ; on réussit néanmoins à isoler une petite quantité d'un liquide légèrement ambré qui bout entre 180-190° sous 10-12 mm. tandis qu'il reste dans le ballon un abondant résidu jaune de l'acide déhydacrétique qui ne tarde pas à cristalliser.

(1) Des expériences en cours, effectuées en collaboration avec M. Doll, ont permis de constater *que la réaction est facilitée* par l'agitation mécanique.

Analyse du liquide. — 0gr,2034 de subst. ont donné 0gr,1175 de H^2O et 0gr,4856 de CO^2. — D'où, trouvé : C 0/0, 65.11 ; H, 6.46. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4$: C 0/0, 64.87; H, 6.30.

L'anisoylacétate d'éthyle est miscible avec les dissolvants organiques, il est insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle ; $d_0 = 1.1758$. Il est soluble dans les alcalis caustiques, insoluble dans les alcalis carbonatés ; sa solution alcoolique se colore en violet par $FeCl^3$.

Le rendement dans la préparation du sel de cuivre est d'environ 25-30 0/0 de la théorie ; si on tient compte de l'anisate d'éthyle qu'on régénère, le rendement s'élève à 35-40 0/0 de la théorie.

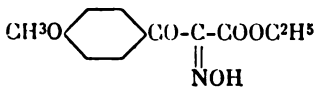
L'anisoylacétate d'éthyle a été caractérisé par les dérivés suivants :

Sel de cuivre. — Il se forme comme il a été indiqué et constitue des cristaux verts, qu'on purifie par une recristallisation dans un mélange de chloroforme et d'alcool; ils fondent alors à 210°.

Analyse. — 1gr,5550 de subst. ont fourni par dosage électrolytique 0gr,1978 de Cu. — D'où trouvé: Cu 0/0, 12.67. — Calculé : Cu 0/0, 12.58.

C'est donc le sel normal de cuivre de composition $(C^{12}H^{13}O^4)^2Cu$.

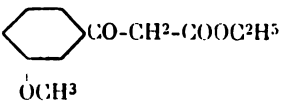
Isonitroso-anisoylacétate d'éthyle:



L'anisoylacétate d'éthyle a été nitrosé d'après la méthode de Wolff (1) en milieu acétique par une solution concentrée de nitrite de sodium à une température ne dépassant pas 10°. Le produit est versé sur de la glace et le nitrosé se dépose sous forme d'une huile qui ne tarde pas à se solidifier. Après recristallisation dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, on obtient de petits cristaux blancs F. 113-114°.

Analyse. — I. 0gr,2154 de subst. ont donné 0gr,1037 de H^2O et 0gr,4521 de CO^2. — II. 0gr,3426 de subst. ont dégagé 17cc,4 de N mesuré à 16° sous $H_0 = 736^{mm},5$. — D'où, trouvé : C 0/0, 57.24 ; H, 5.38 ; N, 5.69. — Calculé pour $C^{12}H^{13}O^5N$: C 0/0, 57.37 ; H, 5.17 ; N, 5.57.

Métaméthoxybenzoylacétate d'éthyle :



Le mode de préparation est identique à celui de l'anisoylacétate

(1) Wolff, *Ann. Chem.*, t. 325, p. 134 ; 1902.

d'éthyle; l'éther β-cétonique est également isolé par l'intermédiaire de son sel de cuivre.

Sel de cuivre. — Après purification par dissolution dans un mélange de chloroïforme et d'éther, il constitue des cristaux verts F. 168-169°.

Analyse. — I. 0gr,2481 de subst. ont donné 0gr,1204 de H^2O et 0gr,5169 de CO^2. — II. 1gr,7896 de subst. ont fourni par dosage électrolytique 0gr,2236 de Cu. — D'où, trouvé : C 0/0, 56.82 ; H, 5.43 ; Cu, 12.50. — Calculé pour $C^{24}H^{26}O^8Cu$: C 0/0, 56.96 ; H, 5.14 ; Cu, 12.58.

Les acides minéraux décomposent le sel de cuivre et mettent en liberté l'éther β-cétonique qui est une huile jaunâtre se décomposant très notablement à la distillation dans le vide. Nous n'avons pas cherché à purifier ce produit et nous nous sommes contentés de le caractériser par son dérivé nitrosé.

Isonitroso-métaméthoxybenzoylacétate d'éthyle. — Il s'obtient identiquement comme son isomère précédent. Il se dépose du mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole en cristaux blancs F. à 94°.

Analyse. — I. 0gr,2548 de subst. ont donné 0gr,1259 de H^2O et 0gr,5342 de CO^2. — II. 0gr,3193 de subst. ont dégagé 16cc,6 de N mesuré à 19° sous H_0 = 736mm,1. — D'où, trouvé : C 0/0, 57.18 ; H, 5.52 ; N, 5.75. — Calculé : C 0/0, 57.37 ; H, 5.17 ; N, 5.57.

Ainsi, le méta et le p-méthoxybenzoylacétate d'éthyle sont des liquides que la distillation décompose, ce qui est parfaitement d'accord avec ce qu'avait trouvé Tahara pour l'isomère ortho-méthoxylé. Aucun de ces éthers β-cétoniques ne pourrait vraisemblablement servir à la préparation des méthoxybenzoylglyoxylates correspondants.

Nous avons alors pensé qu'en nous adressant aux éthers méthyliques, l'abaissement du point d'ébullition provoqué par la substitution du radical CH^3 à C^2H^5 permettrait peut-être d'éviter dans une certaine mesure la décomposition à la distillation. C'est dans ce but que nous avons préparé les trois méthoxybenzoylacétates de méthyle qui effectivement se sont montrés beaucoup plus stables que les éthers éthyliques correspondants.

II. — MÉTHOXYBENZOYLACÉTATES DE MÉTHYLE.

Orthométhoxybenzoylacétate de méthyle. — Nous l'avons préparé par la condensation de l'acétate de méthyle avec l'o-méthoxybenzoate de méthyle par le sodium. L'éther o-méthoxybenzoïque qui nous a servi de matière première a été préparé en éthérifiant

la fonction phénolique du salicylate de méthyle par le sulfate de méthyle. On l'obtenait jusqu'ici en traitant l'acide salicylique par l'iodure de méthyle en présence d'alcali et éthérifiant l'acide méthylsalicylique ainsi formé. Plus récemment, MM. Sachs et Harold (1) ont éthérifié directement le salicylate de sodium par le sulfate de méthyle en présence de soude caustique. Dans ces conditions, l'éthérification porte à la fois sur la fonction phénolique et la fonction carboxyle.

Nous avons jugé plus avantageux de partir du salicylate de méthyle et de le traiter par le sulfate de méthyle dans les conditions suivantes :

Préparation du méthylsalicylate de méthyle. — On verse lentement 125 gr. (1 mol.) de salicylate de méthyle dans une solution de méthylate de Na, obtenue en dissolvant 35 gr. de sodium (1 at. 1/2) dans 500 cc. d'alcool méthylique sec. Le produit se prend en une masse blanche, compacte ; on rajoute un peu d'alcool méthylique et on chauffe au B.-M. pour détacher la masse des parois et la rendre mobile. On refroidit ensuite dans la glace et verse en plusieurs fois la quantité de sulfate de méthyle qui correspond au méthylate de Na, soit 190 gr. Après chaque addition, on retire le ballon de la glace, et quand le dégagement de chaleur dû à la réaction devient trop considérable, on refroidit à nouveau. La masse blanche compacte se dissout lentement et bientôt il se dépose au fond du ballon des cristaux transparents de méthylsulfate de sodium. Après 12 heures, on chasse l'alcool au B.-M. dans un léger vide, on verse dans l'eau, reprend par l'éther et agite avec de la soude caustique à 5 0/0 pour séparer l'éther et l'acide oxybenzoïque. La solution éthérée est lavée à l'eau, concentrée et le résidu distillé dans le vide. Le rendement atteint 75 0/0 de la théorie en méthylsalicylate de méthyle, $Eb_{15} = 129\text{-}130°$.

Préparation de l'orthométhoxybenzoylacétate de méthyle. — La condensation s'est faite dans les conditions qui ont été décrites dans le cas de l'éther anisoylacétique. Mais on ne peut facilement isoler l'éther β-cétonique à l'état de sel de cuivre comme dans les cas précédents, car celui-ci a une tendance à rester huileux. Nous avons extrait l'éther β-cétonique en agitant avec la soude étendue et froide (NaOH à 5 0/0) le résidu de la distillation dans le vide poussée jusqu'à la température de 150° sous 10-12 mm.

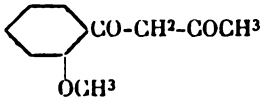
La solution alcaline, est acidifiée par HCl, l'huile qui se précipite, rassemblée à l'éther, la solution évaporée et le résidu distillé dans

(1) Sachs et Harold, *D. ch. G.*, t. 40, p. 2718 ; 1907.

le vide. Après une première portion qui renferme un peu de cétone provenant de la décomposition de l'éther β-cétonique d'après :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5 + 2NaOH$$
$$= CO^3Na^2 + C^2H^6O + CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^3$$

il passe à 179-180° sous 15 mm. un liquide légèrement jaune qui constitue l'*orthométhoxybenzoylacétate de méthyle* pur :



Analyse. — 0gr,2401 de subst. ont donné 0gr,1257 de H^2O et 0gr. 5564 de CO^2. — D'où, trouvé : C 0/0, 63.20 ; H, 5.81. — Calculé : C 0/0, 63.46 ; H, 5.76.

C'est un liquide insoluble dans l'eau et plus lourd qu'elle, $d_0 = 1.211$; son poids moléculaire au sein de la benzine est normal : trouvé, 190 et 193, calculé, 208.

Sel de sodium. — Il se précipite lorsqu'on ajoute du méthylate de sodium à une solution méthylalcoolique de l'éther β-cétonique ; il se dépose en belles aiguilles blanches par refroidissement de sa solution méthylalcoolique bouillante.

Analyse. — 0gr,2165 de subst. ont donné 0gr,0661 de Na^2SO^4. — D'où, trouvé : Na 0/0, 9.90. — Calculé : Na 0/0, 10.00.

Sel de cuivre. — Le sel de cuivre s'obtient comme il a déjà été indiqué dans les cas précédents, en agitant le produit pur avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre et neutralisant de temps en temps l'acide acétique mis en liberté par l'addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de K^2CO^3.

Dans ces conditions, le sel de cuivre se dépose lentement en cristaux verts. Ces cristaux subissent une curieuse transformation quand on les traite par l'alcool méthylique bouillant. La coloration verte de la solution change peu à peu en même temps qu'il se dépose des cristaux bleus d'un nouveau sel. En essorant ceux-ci, le liquide filtré abandonne par refroidissement des cristaux verts du sel primitif.

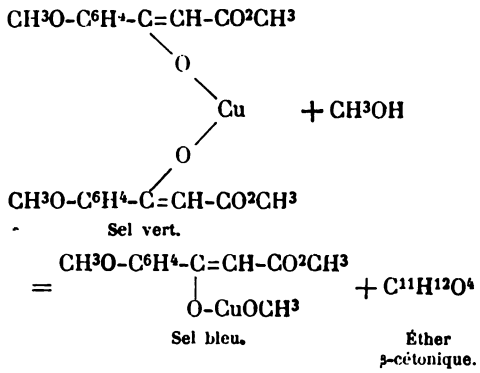
Le *sel bleu* est dissous dans le chloroforme bouillant et, par addition d'alcool méthylique, le liquide abandonne des cristaux bleus du sel pur, F. à 150-152°.

Analyse. — I. 0gr,1874 de subst. ont donné 0gr,0485 de CuO. — II. 0gr,2491 de subst. ont donné 0gr,1003 de H^2O et 0gr,3444 de CO^2. — D'où, trouvé : C 0/0, 47.33 ; H, 4.40 ; Cu, 20.69. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^5Cu$: C 0/0, 47.56 ; H, 4.29 ; Cu, 20.98.

Le *sel vert* forme des aiguilles F. à 170-172°.

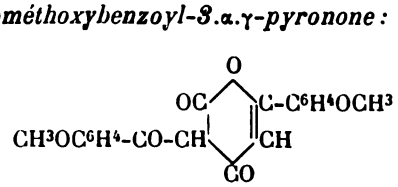
Analyse. — I. 0gr,2065 de subst. ont donné 0gr,0335 de CuO. — II. 0gr,1540 de subst. ont donné 0gr,0687 de H^2O et 0gr,3106 de CO^2. — D'où, trouvé : C 0/0, 55.01 ; H, 4.95 ; Cu, 12.96. — Calculé pour $(C^{11}H^{11}O^4)Cu$: C 0/0, 55.28 ; H, 4.60 ; Cu, 13.20.

Il en résulte que le sel vert est le sel normal, tandis que le sel bleu est un sel basique. Il y a longtemps que Wislicenus (1) a signalé une transformation analogue produite par l'alcool méthylique sur les sels de cuivre de l'acétyl- et du benzoylacétate d'éthyle ; l'un de nous l'a également rencontrée dans le cas du sel de cuivre du butyrylacétate d'éthyle (2). La réaction de l'alcool méthylique peut s'interpréter de la manière suivante :



Nous n'avons pas constaté cette réaction chez les sels de cuivre des deux isomères.

Acide orthométhoxy-benzoyldéhydracétique ou *orthométhoxyphényl-6-orthométhoxybenzoyl-3.α.γ-pyronone :*



Le résidu qui reste dans le ballon où l'on a effectué la distillation de l'éther β-cétonique ne tarde pas à se solidifier en une masse cristalline jaune. Repris par l'acide acétique bouillant, il se dépose par refroidissement en cristaux jaunes F. 215°.

(1) Wislicenus, *D. ch. G.*, t. 31, p. 3157 ; 1898.
(2) A. Wahl, *Ann. chim. Phys.* (8), t. 23, p. 545 ; 1911.

Analyse. — 0gr,2132 de subst. ont donné 0gr,0917 de H^2O et 0gr,5310 de CO^2. — D'où trouvé : C 0/0, 68.03 ; H, 4.75. — Calculé : C 0/0, 68.18 ; H, 4.54.

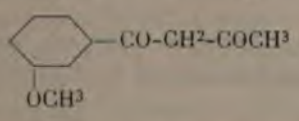
Ces cristaux présentent une composition qui correspond, comme il était à prévoir, à l'acide déhydracétique résultant de la condensation de 2 mol. de l'éther β-dicétonique avec élimination de 2 mol. d'alcool :

$$2C^{11}H^{12}O^4 = 2CH^3O + C^{20}H^{16}O^6$$

III. — MÉTAMÉTHOXYBENZOYLACÉTATE DE MÉTHYLE.

La préparation du sel de cuivre de cet éther s'effectue exactement comme celle du dérivé de l'éther éthylique. Le rendement en ce sel, déduction faite de l'éther méthoxybenzoïque qui n'a pas réagi lors de la condensation et qu'il est facile de récupérer, est de 45 0/0 de la théorie.

Le *métaméthoxybenzoylacétate de méthyle :*



est un liquide légèrement ambré, bouillant sans décomposition notable à 177° sous 11 mm., en laissant un léger résidu de l'acide déhydracétique correspondant.

Analyse. — 0gr,2460 de subst. ont donné 0gr,1360 de H^2O et 0gr,5761 de CO^2. — D'où, trouvé : C 0/0, 63.85 ; H, 6.14. — Calculé pour $C^{11}H^{12}O^4$: C 0/0, 63.46 ; H, 5.76.

Sa densité à 0° est $d_0 = 1.212$; son poids moléculaire au sein de la benzine est normal : trouvé, 189 ; calculé, 208.

Sel de cuivre. — Le sel de cuivre forme de petits cristaux verts peu solubles dans les dissolvants et F. 172-173°.

Analyse. — 0gr,2354 de subst. ont donné 0gr,0384 de CuO. — D'où, trouvé : Cu 0/0, 13.04. — Calculé : Cu 0/0, 13.20.

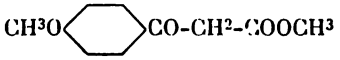
Acide métaméthoxybenzoyldéhydracétique ou *métaméthoxyphényl-6-métaméthoxybenzoyl-3.α.γ-pyronone.* — S'obtient en cristaux jaunes F. 185°, en faisant recristalliser les résidus de la distillation de l'éther β-cétonique.

Analyse. — 0gr,1170 de subst. ont donné 0gr,0502 de H^2O et 0gr,2920 de CO^2. — D'où trouvé : C 0/0, 68.07 ; H, 4.80. — *Calculé pour* $C^{20}H^{16}O^6$: C 0/0, 68.18 ; H, 4.54.

IV. — PARAMÉTHOXYBENZOYLACÉTATE DE MÉTHYLE OU ANISOYLACÉTATE DE MÉTHYLE.

S'obtient en décomposant le sel de cuivre obtenu comme celui du précédent par un acide minéral.

L'*anisoylacétate de méthyle :*



pur, est solide à la température ordinaire ; il distille dans le vide en se décomposant très légèrement à 190-192° sous 10 mm., et il forme des cristaux blanc jaunâtre F. 27-28°.

Analyse. — 0gr,2227 de subst. ont donné 0gr,1222 de H^2O et 0gr,5168 de CO^2. — D'où trouvé : C 0/0, 63,29 ; H, 6.09. — Théorie : C 0/0, 63.46 ; H, 5.76. — Son poids moléculaire au sein de la benzine est normal. — Trouvé : 188. — Calculé : 208.

Sel de cuivre. — Il forme des cristaux verts F. 248-250°, peu solubles dans l'alcool bouillant et le chloroforme, insolubles dans l'éther.

Analyse. — 0gr,2244 de subst. ont donné 0gr,8362 de CuO. — D'où, trouvé : Cu 0/0, 13.1. — Théorie : Cu 0/0, 13.20.

Acide anisoyldéhydracétique ou *paraméthoxyphényl-6-anisoyl-3.α.γ-pyronone.* — Cet acide a déjà été décrit par Schoonjans ; il forme des cristaux jaunes F. 190° ; comme cet auteur n'en a pas donné d'analyse, nous l'avons soumis à une combustion.

Analyse. — 0gr,2431 de subst. ont donné 0gr,1059 de H^2O et 0gr,6874 de CO^2. — D'où, trouvé : C 0/0, 68.14 ; H, 4.84. — Calculé : C 0/0, 68.18 ; H, 4.54.

Les dérivés caractéristiques de ces divers éthers seront décrits dans un mémoire suivant.

(Institut chimique de Nancy).

BIBLIOGRAPHIE

Matières cellulosiques, Cellulose, Papiers, Soie artificielle, Bois, Paille, Fibres, par M. **Jules PERSOZ**, chimiste, directeur de la condition des soies et du Laboratoire d'essais des Papiers de Paris et M. **F. G. BELTZER**, chimiste. — 1 vol. de 454 pages avec 44 figures, de la collection des *Manuels pratiques d'Analyses chimiques*, publiés sous la direction de F. Bordas et E. Roux ; Ch. Béranger, Editeur, Paris et Liège, 1911.

La question si délicate et si particulière de l'analyse des matières cellulosiques vient d'être traitée dans ce volume d'une façon magistrale par deux spécialistes en la matière : la première partie, comprenant l'examen général de toutes les celluloses ou de leurs dérivés, a été rédigée par M. Beltzer et la seconde, relative aux papiers et aux pâtes à papier est l'œuvre de M. Persoz. Le volume qu'ils nous présentent aujourd'hui constitue une véritable monographie des substances cellulosiques aux points de vue chimique et analytique.

Après avoir rappelé dans sa préface que la cellulose n'est pas un corps défini, M. Beltzer définit le type convenu de cellulose pure et donne la classification de ces corps. Parmi les celluloses simples, il examine successivement le coton, les divers textiles ou soies artificielles viscosées, cupro-ammoniacales, nitrées, acétylées, au chlorure de zinc, sthénosées ou non ; dans le groupe des celluloses composées, il étudie les lignocelluloses du bois et des tissus ligneux, des pailles et des céréales ; les pectocelluloses de lin, chanvre, ramie, phormium, etc. ; les mucocelluloses d'algues, lichens et analogues, de fruits, tubercules, légumineuses ; les adipocelluloses de liège ; les cutocelluloses des tissus épidermiques. La provenance, l'obtention ou l'étude analytique de ces divers produits sont parfaitement exposées et détaillées, avec les renvois bibliographiques nécessaires.

Mêmes éloges doivent être décernés à la seconde partie, exposée par M. Persoz et concernant les pâtes à papier et les papiers dont l'analyse, les essais mécaniques, l'examen microscopique sont successivement passés en revue.

Enfin, les auteurs ont terminé leur volume par une bibliographie des matières cellulosiques donnant les ouvrages généraux relatifs au sujet et les principaux articles récents parus dans les divers périodiques.

Ce manuel constitue une mise au point complète d'un sujet très délicat et encore très complexe et fait le plus grand honneur aux praticiens qui l'ont rédigé. A. HÉBERT.

Soude, potasse, sels; par **P. MÉKER**, chimiste principal au laboratoire central du ministère des finances. — 1 volume de la collection des *Manuels pratiques d'analyses chimiques*, publiés sous la direction de MM. F. Bordas et E. Roux ; 245 pages. — Librairie polytechnique, Ch. Béranger, éditeur, Paris et Liège, 1911.

Cet ouvrage se divise en quatre parties consacrées respectivement à l'étude des sels de soude, des sels de potasse, du sel proprement dit et enfin à la législation relative aux matières salines. Dans les deux premières, l'auteur examine seulement les sels qui ont une importance industrielle notoire. Après quelques renseignements brefs, mais très précis, sur leur origine et leur aspect commercial, vient l'exposé des méthodes analytiques pratiques qui permettent la recherche et le dosage des impuretés, ainsi que la détermination de la teneur du produit commercial en produit pur. Les méthodes rigoureuses, strictement scientifiques, sont nettement séparées des procédés analytiques conventionnels; les essais du codex sont indiqués pour les corps qui sont employés en pharmacie. Ainsi que l'auteur l'a annoncé dans l'introduction, il ne faut pas chercher dans ce petit livre tous les sels de soude et de potasse, non plus que ceux que l'industrie prépare dans un état de pureté presque absolue et pour lesquels les essais analytiques sont superflus; on peut cependant regretter de n'y pas trouver mentionnés, entre autres, le chlorate de soude, les perchlorates employés fréquemment en pyrotechnie, les silicates et le cyanure de sodium qui, s'il n'est pas fabriqué couramment seul, entre du moins pour une grande part dans les cyanures industriels dits de potassium.

La troisième partie de l'ouvrage traite du sel marin, des sels gemmes et des eaux salées : on y trouve une étude analytique très détaillée et très utile des sels dénaturés et des dénaturants. En dernier lieu, l'auteur a réuni tous les documents officiels,

décrets, circulaires et tableaux, relatifs à l'industrie et au commerce des sels et aux dénaturants autorisés. A. BINET.

La Vinerie, par **E. BARBET**, Ingénieur des Arts et Manufactures, ancien président de l'Association des chimistes de sucrerie et distillerie, 2e édition revue et augmentée. In-8°, VIII de 190 pages, avec fig., **6** fr. H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe.

Il n'y a pas de thèse plus intéressante pour les viticulteurs que celle de *La Vinerie*, plaidée d'une façon claire et saisissante par M. E. Barbet.

L'auteur démontre qu'à notre époque de progrès et d'industrie, on ne doit plus laisser faire la fermentation du jus de raisin par le récoltant, car il n'a généralement ni la science, ni l'outillage nécessaire pour faire des vins bien constitués, capable de se conserver longtemps et de s'améliorer en vieillissant.

Il importe désormais, dans la plupart des cas, de faire de la vinification une puissante industrie agricole analogue à la Sucrerie, a la Brasserie, etc.

Le livre de M. E. Barbet montre comment cette nouvelle industrie, *La Vinerie*, a déjà été réalisée par lui, en France, en Algérie, en Italie, en Grèce.

L'avenir du vin est certainement dans cette voie. L'auteur fait voir en même temps que la Vinerie donne au consommateur une garantie absolue contre toute sophistication du vin.

ERRATUM

T. 9, p. 833, ligne 3, *au lieu de* : avec $m > 1$; *lire* : $m < 1$.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

De la décantation et de la gazéification des eaux minérales; A. MALLAR (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 20-28; 7.1911).

Sur quelques méthodes de dosage des nitrites dans les eaux; G. BLANC (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 205-212; 9.1911).

Examen d'une eau thermale nouvelle, présenté comme prototype d'une étude physico-chimique moderne d'eau minérale. — Méthodes de dosage de faibles quantités de lithium, manganèse, antimoine, brome, fluor, gaz rares, etc.; A. GAUTIER et **C. MOUREU** (*C. R.*, t. **152**, p. 546; 3.1911).

Sur une méthode de détermination exacte des cendres dans l'analyse des matières végétales et animales; E. FLEURENT et **L. LÉVI** (*C. R.*, t. **152**, p. 715; 3.1911). — Voy. *Bull.* (4), t. **9**, p. 379.

Nouveau procédé de dosage de l'acide sulfurique et des sulfates; V. AUGER et **M. GABILLON** (*C. R.*, t. **152**, p. 441; 2.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 328.

Méthode de destruction complète des matières organiques pour la recherche des poisons minéraux; P. BRETEAU (*C. R.*, t. **152**, p. 199; 1.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 176.

Action des rayons ultra-violets sur le saccharose; H. BIERRY, V. HENRI et **A. RANC** (*C. R.*, t. **152**, p. 1629-1632; 6.1911). — Dans l'action des rayons ultra-violets sur le saccharose, on constate d'abord une hydrolyse de ce biose, puis une dégradation des hexoses formés, dégradation qui va jusqu'à la formation d'ald. formique et de CO. ARTHUS.

Sur l'aldéhyde α-bromocrotonique; P.-L. VIGUIER (*C. R.*, t. **152**, p. 269; 1.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 445. — *Oxime*, F. 110-111°, déc. à 130°, altérable. *Semicarbazone*, F. 228-230°.

Méthyl-5-pyrazol (action de l'hydrazine), liq., Eb. = 195-205°, miscible à l'eau, donnant avec NO^3Ag et $HgCl^2$ des dér. F. à 121° et 168-170°; *dér. nitré*, F. 134°. *Phénylhydrazone*, lamelles incolores, F. 124-125°, très altérable; donne par action de KOH alcoolique le phényl-1-méthyl-5-pyrazol. L'action d'un excès de phénylhydrazine sur l'ald. bromocrotonique donne un corps $C^{16}H^{18}N^4$ en prismes orangés, F. 117-119°. L'ald. bromocrotonique se combine en sol. éthérée ou aqueuse, en prés. d'un peu de HCl, avec l'uréthane pour donner $C^{13}H^{24}O^6BrN^3$, aig. incolores, F. 124-125°, sans décomposition. R. MARQUIS.

Sur la condensation de l'éther acétique avec ses homologues supérieurs; **A. WAHL** (*C. R.*, t. **152**, p. 95; 1.1911). — L'éther acétique peut être condensé avec ses homologues supérieurs en ajoutant à l'éther qu'on veut condenser, par petites portions soigneusement dosées, alternativement, le Na et l'éther acétique. Le butyrylacétate d'éthyle a été obtenu ainsi avec un R' de 18 à 20 0/0. Il donne un *sel de Cu* vert, f. à 125-126°, qui par ébull. avec l'alcool méthylique se transforme en *sel basique* bleu $(C^8H^{13}O^3)CuOCH^3$. Traité par les vapeurs nitreuses, il donne naissance au *butyrylglyoxylate d'éthyle*, liq. jaune orangé, $Eb_{13} = 87$-88°, qui forme avec l'o-phénylène-diamine le *propyl-2-quinoxaline-carbonate-3 d'éthyle*, aig. blanches, F. 63-64°. La méthode indiquée ne convient pas à la prép. du propionylacétate d'éthyle, difficilement séparable de l'acétylacétate qui se forme simultanément. R. MARQUIS.

Condensation des dérivés halogénés avec l'éther β.β-diméthylglycidique; **G. DARZENS** (*C. R.*, t. **152**, p. 443; 2.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 329.

Action des chlorures des acides α-alcoxylés sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc; **E.-E. BLAISE** et **L. PICARD** (*C. R.*, t. **152**, p. 268; 1.1911). — Cette réaction donne, dans certains cas, le produit normal, c'est-à-dire la cétone alcoxylée; mais, en même temps, il se produit une autre réaction qui conduit à un éther oxyde : $R.O.CH^2.COCl = R.O.CH^2Cl + CO$; $R.O.CH^2.Cl + R'.ZnI = ZnICl + R.O.CH^2.R'$. La décomposition du chlorure d'acide avec départ de CO est due sans doute à une action catalytique exercée par le dér. organozincique mixte. Il se fait d'autant plus d'éther-oxyde et d'autant moins de cétone que la T est plus élevée et que le poids de l'alcoyle du dér. organo-zincique augmente. Si

le radical du dér. organo-zincique est cyclique, il ne se fait pas d'éther-oxyde, mais seulement de la cétone ; de même si le radical de la fonction éther-oxyde du chlorure d'acide est cyclique; lorsque ce dernier radical est alcoolique, il se fait d'autant plus de cétone qu'il est plus lourd. *Isobutoxyméthyl-éthylcétone*, $Eb_{13} = 68\text{-}69°$; *semicarbazone*, F. 72°; *oxime*, $Eb_{14} = 116\text{-}117°$. *Phénoxyméthyl-éthylcétone*, $Eb_{14} = 129°$; *semicarbazone*, F. 102°; *p-nitrophényl-hydrazone*, prismes rouges à reflets violets, F. 153°.

R. MARQUIS.

Action des chlorures d'acides α-alcoxylés sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc ; E.-É. BLAISE et **L. PICARD** (*C. R.*, t. **152**, p. 446 ; 2.1911). — Le chlorure α-éthoxycaproïque ($Eb_9 = 69°$), traité par $ZnIC^2H^5$, donne naissance à l'éthoxy-3-heptane avec dégagement de CO (voir mémoire précédent pour le mécanisme de la réaction). Ce processus permet de passer d'un alcool primaire à l'alcool secondaire homologue supérieur. Les éthers oxydes des acides à fonction alcoolique tertiaire en α ont été obtenus par condensation du dichloro-éthoxyacétate d'éthyle avec ZnIR ; *ac. α-éthoxy-isobutyrique*, $Eb_{14} = 99°$; *ac. α-éthoxy-diéthylacétique*, $Eb_{13} = 120°,5$; ils n'ont pu être transformés en chlorures d'acides.

R. MARQUIS.

Sur la décomposition pyrogénée des xanthates métalliques ; A. HÉBERT (*C. R.*, t. **152**, p. 869 ; 3.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 523.

Éthérification directe par catalyse : préparation des éthers benzoïques ; P. SABATIER et **A. MAILHE** (*C. R.*, t. **152**, p. 358 ; 2.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 709 et t. **9**, p. 217.

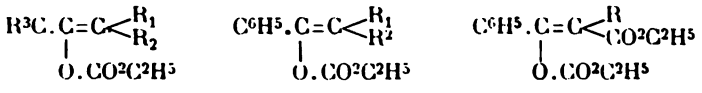
Ethérification et saponification directe par catalyse ; P. SABATIER et **A. MAILHE** (*C. R.*, t. **152**, p. 494 ; 2.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 418.

Dédoublement catalytique des éthers-sels par certains oxydes métalliques ; P. SABATIER et **A. MAILHE** (*C. R.*, t. **152**, p. 669 ; 3.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 418.

Cétones dérivées de l'acide phénylpropionique ; J.-B. SENDERENS (*C. R.*, t. **152**, p. 384 ; 2.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 950.

Cétones dérivées des acides ortho-, méta- et para-toluiques; J.-B. SENDERENS (*C. R.*, t. **142**, p. 90; 1.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 948. R. MARQUIS.

Action de l'éther chlorocarbonique sur des cétones sodées au moyen de l'amidure de sodium; A. HALLER et **E. BAUER** (*C. R.*, t. **152**, p. 551; 3.1911). — Lorsqu'on traite les cétones aliphatiques de la forme $R^3C.CO.CHR_1R_2$ ou les cétones mixtes de la forme $C^6H^5.CO.CHRR_1$ par $NaNH^2$ et l'éther chlorocarbonique, on obtient les dér. carbéthoxylés (I) et (II). Avec



(I). (II). (III).

les cétones $C^6H^5.CO.CH^2R$, on obtient les composés (III) que NaOH alcoolique scinde en carbovinate de Na et éthers alcoylbenzoylacétiques. L'acétophénone, dans les mêmes conditions, fournit l'éther β-carbéthoxycinnamique, que NaOH dédouble en carbovinate et éther benzoylacétique, et l'éther benzoylmalonique. La cyclohexanone donne le carbéthoxycyclohexène. *α-Carbéthoxy-β.β-diméthylstyrolène*, se forme à partir de l'isopropylphénylcétone, F. 41-42°, $Eb_{10} = 135°$. *Diméthylbenzoylacétate d'éthyle*, préparé pour comparaison, $Eb_{13} = 145$-$146°$; *oxime*, F. 135-136°. *α-Carbéthoxy-β-méthylstyrolène*, $Eb_{11-12} = 140$-$145°$. *β-Carbéthoxy-α-méthylcinnamate d'éthyle* (formule III, $R = CH^3$), s'obtient à partir de l'éthylphénylcétone, $Eb_{11-12} = 182$-$185°$. *α-Carbéthoxy-β-éthylstyrolène* (à partir de la phénylpropylcétone), $Eb_{10} = 143°$. *β-Carbéthoxy-α-éthylcinnamate d'éthyle*, $Eb_{10} = 183$-$184°$. *Triméthyl-2.2.4-carbéthoxy-3-pentène-3* (à partir de la pentaméthylacétone), $Eb_{13.5} = 89$-$90°$. *Carbéthoxycyclohexène*, $Eb_{20} = 108$-$110°$. R. MARQUIS.

Combinaison des amines avec les cétones acétyléniques. Préparation d'aminocétones éthyléniques β-substituées; E. ANDRÉ (*C. R.*, t. **152**, p. 525; 2.1911). — Les amines primaires et secondaires peuvent se combiner aux cétones acétyléniques de la forme $C^6H^5.C{\equiv}C.CO.R$, où R est un radical cyclique ou aliphatique; les produits formés sont de la forme $C^6H^5.C(NH.R')=CH.CO.R$ ou $C^6H^5.C(NR'R'')=CH.CO.R$. Les amines primaires ne réagissent que très incomplètement suivant le processus ci-dessus. Une seconde réaction se produit, avec mise en liberté d'eau, et

conduit à des produits noirs impurifiables. *α-Cyclohexylamino-β-propionylstyrolène*, F. 100°. *α-Cyclohexylamino-β-butyrylstyrolène*, F. 75°. *α-Benzylamino-β-benzoylstyrolène*, F. 100°. *α-Diéthylamino-β-propionylstyrolène*, F. 45°. *α-Diéthylamino-β-butyrylstyrolène*, F. 40°. *α-Diéthylamino-β-benzoylstyrolène*, F. 63°. *α-Dipropylamino-β-acétylstyrolène*, F. 47°. *α-Pipéridо-α-benzoylstyrolène*, F. 81°. *α-Méthylanilino-α-benzoylstyrolène*, F. 87°.

R. MARQUIS.

Transformation de l'acide α.β-phénylpenténique en son isomère γ-δ ; J. BOUGAULT (*C. R.*, t. **152**, p. 196 ; 1.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 177.

Sur deux nouvelles méthodes de synthèse des nitriles ; V. GRIGNARD (*C. R.*, t. **152**, p. 388 ; 2.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 332.

Sur quelques nouveaux dérivés de l'indène ; V. GRIGNARD et **Ch. COURTOT** (*C. R.*, t. **152**, p. 272 ; 1.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 333.

Sur quelques dérivés du butylcyclohexane ; G. DARZENS et **H. ROST** (*C. R.*, t. **152**, p. 607 ; 3.1911). — *Butyl-4-cyclohexanol* (hydrogénation du p-butylphénol), solide blanc à odeur camphrée de cèdre, F. 83°, Eb_{15} = 110-115°. *Butyl-4-cyclohexanone*, liq. à odeur camphrée, Eb_{18} = 106-109°, Eb_3 = 65-67° ; *semicarbazone*, F. 215-216°. *Butyl-4-méthyl-2-cyclohexanol*, liq. épais à odeur de menthe, Eb_4 = 101-103°. *Butyl-4-méthyl-2-cyclohexanone*, liq. à odeur de cèdre fruité, Eb_{31} = 118-122°. *Butyl-5.m-xylénol-1.3.2* (fusion alcaline du butylxylène-sulfonate de K), F. 75°, Eb_6 = 107°. *Butyl-4-diméthyl-2.6-cyclohexanol*, liq. épais, Eb_{12} = 123-124°. *Butyl-4-diméthyl-2.6-cyclohexanone*, liq. mobile, d'odeur agréable, Eb_{21} = 120-121°. R. MARQUIS.

Sur l'hydrogénation catalytique de la cyclopentanone ; M. GODCHOT et **F. TABOURY** (*C. R.*, t. **152**, p. 881 ; 3.1911). — Cette hydrogénation, opérée à 125° en présence de Ni, donne naissance à du cyclopentanol, un peu de cyclopentane et à une certaine quantité d'un liq. $C^{10}H^{16}O$ à odeur mentholée, Eb_{12} = 116-117°, F. = — 13°, ayant les caractères d'une cétone (*oxime*, F. 75° ; *semicarbazone*, F. 210°). Les auteurs pensent que ce corps peut être l'α-cyclopentylcyclopentanone. R. MARQUIS.

Sur le glucoside des feuilles de poirier, sa présence dans les feuilles des diverses variétés ;sa recherche dans le tronc et la racine; Em. **BOURQUELOT** et Mlle **A. FICHTENHOLZ** (*C. R.*, t. **153**, p. 468-470; 8.1911). — (Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 998).

Sur la glucoside des feuilles de poirier. Sa présence dans les feuilles des diverses variétés. Sa recherche dans le tronc et la racine; Em. **BOURQUELOT** et **A. FICHTENHOLZ** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 145-151 et 198-205 ; 8 et 9.1911).

Sur la méliatine, glucoside nouveau retiré du trèfle d'eau; **M. BRIDEL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 49-56, 97-105, 161-166 ; 7 et 8.1911). — Le *Menyanthes trifoliata*, L., contient un glucoside crist., la *méliatine*, $C^{15}H^{22}O^{9}$, sol. eau, alcool, éther acétique, acétone, presque insol $CHCl^{3}$, insol. éther ; $\alpha_{D} = -81^{\circ},96$. f. à 223° (bloc Maquenne) ; elle ne réduit pas le Fehling ; $SO^{4}H^{2}$ dilué et bouillant l'hydrolyse ; l'émulsine la dédouble en glucose et en un autre corps actif. Le ményanthe contient en outre de l'invertine et de l'émulsine. Le glucoside n'existe pas dans les feuilles sèches du commerce : l'organe le plus riche est le rhizome.

M. SOMMELET.

Préparation de l'isospartéine. Action de l'iodure de méthyle sur cette base; **C. MOUREU** et **A. VALEUR** (*C. R.*, t. **152**, p. 386 ; 2.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 468, 472.

Sur l'isospartéine. Un cas de stéréoisomérie à l'azote; **C. MOUREU** et **A. VALEUR** (*C. R.*, t. **152**, p. 527 ; 2.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 470.

Dérivés azoiques de la phénylisoxazolone; **A. MEYER** (*C. R.*, t. **152**, p. 610 ; 3.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 275.

Sur le pouvoir électif des cellules végétales vis-à-vis du dextrose et du lévulose; **L. LINDET** (*C. R.*, t. **152**, p. 775 ; 3.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 425.

Sur la perte en acide cyanhydrique que subit l'eau distillée de laurier-cerise durant sa conservation et par traitement au noir animal; **A. ASTRUC** (*Journ de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 5-13 ; 7.1911). — Le noir animal ne doit jamais être employé pour la décoloration d'une eau de laurier-cerise colorée en jaune, parce qu'il absorbe des quantités notables de HCN. M. SOMMELET.

Dosage de la morphine dans l'opium et les préparations opiacées ; M. DEBOURDEAUX (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 14-18, 65-69 et 105-112 ; 7 et 8.1911).

Sur l'essai du chloral ; L. BOURDET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **7**, p. 18 ; 7.1911). — L'auteur recommande, pour l'essai du chloral par le procédé du *Codex* français, d'utiliser une eau distillée exempte de CO^2. M. SOMMELET.

Sur les résines de scammonée ; L. BOURDET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 18-19 ; 7.1911).

Sur la graisse de cochenille et la présence d'acide linoléique dans cette graisse ; R. HUERRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 56-65 ; 7.1911). — La graisse a été obtenue par épuisement des cochenilles à l'éther bouillant; R^1 moyen par kilogr. 77-78 gr. Ses caractéristiques sont : point de fusion 32° ; indice d'iode 50.53 ; indice d'acidité 89 ; indice d'iode des acides totaux 45.90; indice d'iode des acides libres 44; glycérides 8 0/0; insaponifiable 3 0/0. La proportion relative des différents acides est : acide oléique 35 0/0; ac. linoléique 8 0/0; ac. myristique 57 0/0.

M. SOMMELET.

Sur l'essai de la terpine ; L. BOURDET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 69-70 ; 7.1911). — L'auteur conseille de déterminer le degré d'hydratation de la terpine hydratée par dessication dans le vide et de prendre le point de fusion de la terpine sèche. Même à $T < 100°$, la terpine prend déjà l'odeur du terpinéol.

M. SOMMELET.

Action des produits de sécrétion ou de désintégration du bacille tuberculeux sur le micrococcus ureæ ; MALMÉJAC (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 112-113; 7.1911).

Remarques sur le bromure d'éthyle du Codex; F. ROQUES (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 113-114 ; 8.1911). — L'auteur fait remarquer que, contrairement aux indications du *Codex* français, le bromure d'éthyle pur possède une odeur éthérée et non alliacée ; il demande aussi que l'on précise les conditions du dosage de Br sous forme de AgBr. M. SOMMELET.

Arséniate de sodium officinal ; L. BOURDET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 115 ; 8.1911). — L'auteur fait observer que le

dosage de As dans ce composé sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien séché à 100° est insuffisamment précis et qu'il vaut mieux effectuer ce dosage après transf. du sel double en pyroarséniate de Mg. M. SOMMELET.

Dosage de petites quantités d'iode dans l'organisme; R. BERNIER et **G. FÉRON** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 151-157 ; 8.1911). — Le procédé de dosage précédemment indiqué par les auteurs est applicable aux iodures contenus dans l'urine, le sang, les liquides d'ascite, de kystes ou d'épanchement, et au liquide céphalo-rachidien. M. SOMMELET.

Note sur l'écorce de laurier-rose ; A. LEULIER (*Journ. de de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 157-161 ; 8.1911). — L'auteur indique l'existence dans l'écorce du laurier-rose d'un principe de nature glucosidique, voisin des strophantines. M. SOMMELET.

Sur une nouvelle méthode d'analyse par les courbes de miscibilité ; son application à l'essai d'essences et de baumes employés en pharmacie et en parfumerie ; E. LOUISE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 193-197 ; 9.1911).

Dosage de petites quantités d'iode applicable aux liquides de l'organisme ; R. BERNIER et **G. PÉRON** (*C. R. Soc. biol.*, p. 102-104 ; 7.1911). — Dans une capsule de porcelaine ou de Ni, on verse 10 à 20 cc. de la liq. à analyser et on ajoute $0^{gr},50$ KOH. On dessèche à 100° et on calcine à la lampe à alcool le résidu bien écrasé. On reprend par H^2O le contenu de la capsule refroidi ; on filtre et lave avec une sol. à 10 0/0 de NaCl ou de Na^2SO^4 ; on ajoute quelques crist. de $KMnO^4$ et on fait bouillir quelques instants pour oxyder : la liqueur doit rester violette, sinon on ajoute encore un peu de $KMnO^4$. On se débarrasse de l'excès de ce dernier par 5 cc. d'alcool qui le réduit instantanément. On filtre, on ajoute au filtrat 1 gr. NH^4Cl et 10 cc. CH^3CO^2H, et on fait bouillir 5 à 10 minutes. On refroidit, on ajoute 10 cc. CH^3CO^2H et 5 cc. sol. KI à 10 0/0, et on titre l'iode libéré par l'hyposulfite N/10 ou, si la quantité d'I est inférieure à quelques mmgr., par l'hyposulfite N/100. Quand la quantité des matières organiques présentes est grande, on doit employer plus d'alcali que ci-dessus. Le procédé est applicable aux urines normales et pathologiques, même en présence de glucose, d'albumine, de bile et des agents médicamenteux usuels, au sang et au sérum, aux liquides d'exsudations, au liq. céphalo-rachidien. ARTHUS.

Coagulation de l'amidon par la salive et le suc pancréatique ; M. LISBONNE (*C. R. Soc. biol.*, p. 140-142 ; 7.1911). — MM. Fernbach et Wolff ont montré que les macérations de grains de céréales et notamment de malt peuvent, dans certaines conditions, coaguler rapidement les sol. d'amidon soluble obtenues par chauffage à l'autoclave à 130° pendant 3 à 4 h. L'auteur de cette note observe des faits analogues en substituant aux macérations de malt, de la salive et du suc pancréatique. Il faut, pour les mettre en évidence, débarrasser les sucs digestifs de leur action amylolytique par dialyse prolongée en présence d'eau distillée. L'expérience réussit surtout bien avec l'amidon déminéralisé par la technique de M. Malfitano et Mlle Moschmoff, mis en sol. à 1 0/0 dans eau distillée. Si on met à l'étuve à 50° des mélanges formés de 10 cc. de la sol. d'amidon avec 0^cc^,5 de salive dialysée ou 0^cc^,2 de suc pancréatique dialysé, on constate la formation d'un ppté débutant après 3 min. pour finir en 15 minutes. ARTHUS.

Influence de la température sur l'acidité des protéines et de leurs dérivés : Ch. DHÉRÉ et S. SOBOLEWSKI (*C. R. Soc. biol.*, p. 244-247 ; 7.1911). — On avait précédemment démontré que l'acidité de la gélatine augmente avec la T. Les auteurs établissent qu'il en est de même pour la peptone de Witte, pour les peptides (leucylglycine, glycylglycine), pour les acides monoaminés tels que glycocolle, alanine, ac. α-aminobutyrique, ac. α-amino-isovalérique, leucine, ac. aspartique, ac. glutamique, tryptophane. ARTHUS.

Action du soufre colloïdal sur le métabolisme sulfuré. Contribution à l'étude de la sulfo-conjugaison ; L. C. MAILLARD (*C. R.*, t. **152**, p. 1583-1586 ; 6.1911). — En faisant ingérer à des lapins du S colloïdal, obtenu par action de H^2S et de SO^2 au sein de l'eau, essoré et dialysé, l'auteur est arrivé aux résultats suivants. L'absorption digestive du S colloïdal est presque intégrale et très rapide. Le S colloïdal absorbé s'élimine en majeure partie par l'urine et dans les 24 heures suivant l'ingestion. Le S supplémentaire ainsi éliminé ne se trouve à l'état sulfurique ionisable (sulfates minéraux) que pour une fraction à peine égale ou inférieure à la moitié. L'ingestion de S colloïdal détermine dans les 24 heures une augmentation légère mais nette (5 à 13 0/0) du soufre sulfurique non ionisable (éthers sulfuriques). Lors de la suppression du S colloïdal, le S des éthers subit dans les 24 h. une chute importante, et cette baisse n'est pas simplement compensatrice de

la décharge précédente, car elle est 3 fois plus considérable (15 à 36 0/0 de la valeur primitive). Le S colloïdal ingéré s'élimine dans les 24 heures pour une fraction voisine de la moitié ou même supérieure, à l'état de composés non sulfuriques (S neutre, S incomplètement oxydé des auteurs). Il est probable que la sulfoconjugaison est une éthérification véritable par déshydratation, mettant en jeu une molécule sulfurique déjà oxygénée. Toute molécule sulfurique $R.O.SO^2OH$ serait impropre à la sulfoconjugaison. Un corps à groupe sulfitique $R.SO^2OH$ tel que la taurine, pourrait peut-être déjà sulfoconjuguer le phénol par soudure directe :

$$C^6H^5OH + HO.SO^2.CH^2.CH^3NH^2 = C^6H^5OSO^2.OH + CH^3.CH^2NH^2$$

à condition que l'éthylamine soit détruite par une oxydation concomitante. Avec un corps à groupe sulfuré R.SH, tel que la cystéine (ou la cystine), la sulfoconjugaison aurait lieu par sulfuration puis oxydation consécutive et c'est peut-être le processus normal. Les expériences de l'auteur démontrent que ce phénomène a lieu à partir du soufre lui-même. ARTHUS.

Les diastases du latex du mûrier à papier (Broussonetia papyrifera L.); **GERBER** (*C. R.*, t. **152**, p. **1611-1614** ; 6.1911). — Le latex du mûrier à papier possède, comme le suc pancréatique, 3 diastases très actives, capables d'agir respectivement sur les graisses, les hydrates de carbone, les substances albuminoïdes. Ce suc pancréatique végétal solubilise les substances de réserve accumulées dans la plante pendant la période végétative antérieure. Ces diastases diminuent d'activité en automne et surtout en hiver, sans pourtant disparaître totalement. ARTHUS.

Recherches sur la formation d'acides nitreux dans la cellule vivante; **MAZÉ** (*C. R.*, t. **152**, p. 1624-1627 ; 6.1911). — D'études poursuivies sur divers microbes isolés dans le sol ou dans certains sucs végétaux, il semble résulter que la formation d'ac. nitreux dans des milieux privés de nitrates soit une fonction générale de la cellule vivante. Cette formation d'ac. nitreux est étroitement liée à l'activité des combustions respiratoires. ARTHUS.

La méliatine, nouveau glucoside, hydrolysable par l'émulsine, retiré du trèfle d'eau; **M. BRIDEL** (*C. R.*, t. **152**, p. 1694-1696 ; 6.1911). — *Voy. Bull.* (4), t. **9**, p. 995, t. **11**, p. 43.

Sur la toxicité de deux nouveaux nitriles et l'action antitoxique de l'hyposulfite de soude vis-à-vis de l'un d'eux ; A. DESGREZ (*C. R.*, t. **152**, p. 1707-1709; 6.1911). — Il s'agit de la toxicicité du cyanacétylène (nitrile propionique) et du dicyanacétylène, dont on connaît les analogies de constitution avec CNH et le cyanogène. ARTHUS.

Action des rayons ultra-violets sur l'amylase, l'invertine et le mélange de ces deux diastases ; A. CHAUCHARD et **Mlle B. MAZOUÉ** (*C. R.*, t. **152**, p. 1700-1711 ; 6.1911). — L'amylase et l'invertine sont atténuées par les rayons ultra-violets. L'atténuation est d'abord rapide, puis elle se ralentit de plus en plus. L'amylase du malt est beaucoup plus sensible aux rayons ultra-violets que l'invertine de levure. Lorsqu'on expose des mélanges d'amylase et d'invertine, on trouve que la 1re s'atténue beaucoup plus vite que la 2e. ARTHUS.

Sur la diffusion des matières salines à travers certains organes végétaux ; G. ANDRÉ (*C. R.*, t. **152**, p. 1857-1860 ; 6.1911).

Influence des humates sur les micro-organismes ; E. KAYSER (*C. R.*, t. **152**, p. 1871-1873; 6.1911).

Sur le rôle des matières minérales dans la formation de la protéase charbonneuse ; J. BIELECKI (*C. R.*, t. **152**, p. 1875-1877; 6.1911).

Formation de substances hémolytiques et de substances toxiques aux dépens du vitellus de l'œuf soumis à l'action du venin de cobra ; C. DELEZENNE et **Mlles LEDEBT** (*C. R.*, t. **153**, p. 81-84 ; 7.1911).

Quelques observations sur le mécanisme du fonctionnement des diastases protéolytiques ; A. FERNBACH et **M. SCHOEN** (*C. R.*, t. **153**, p. 133-136; 7.1911). — Etude sur l'influence exercée par les phosphates et par la réaction qu'ils communiquent au milieu, sur les protéolyses produites par la papayotine (de Merck), par la pancréatine (poudre de pancréas) et par la diastase protéolytique du *Tyrothrix tenuis*. ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 6. — Sur les gaz dissous dans les solides ; par M. Marcel GUICHARD.

(8.12.1911)

Je me suis proposé, au début de ce travail, de rechercher dans quelles conditions on peut *obtenir le plus d'exactitude* dans le *dosage de l'oxygène* contenu dans un mélange gazeux.

La cause d'erreur principale des méthodes d'analyse en volume ou en poids est dans ce fait que la substance servant à l'absorption peut, soit laisser dégager des gaz occlus, soit, au contraire, absorber une partie des gaz autres que l'oxygène se trouvant dans le mélange analysé.

De nombreux travaux ont montré que les quantités de gaz dissous dans les solides, et notamment dans les métaux, sont très appréciables.

Je donnerai ici quelques résultats obtenus dans l'extraction des gaz de diverses substances susceptibles d'être employées pour doser l'oxygène : le phosphore, le cadmium, le zinc, le plomb.

Je donnerai ensuite une étude plus complète de l'extraction des gaz du cuivre.

Phosphore. — Le phosphore, plusieurs fois sublimé dans le vide, peut être privé de ses gaz dissous ; on arrive, en effet, après plusieurs sublimations de 10 gr. de phosphore, à n'avoir plus dans l'appareil, pour une nouvelle distillation, de variation de pression de l'ordre de $0^{mm},01$, correspondant à un volume de gaz de $0^{cc},02$ environ.

Le phosphore a, par contre, l'inconvénient de donner, par lui-même ou par ses oxydes, des vapeurs qui se répandent dans tout l'appareil et rendent bientôt impossible le fonctionnement de la trompe à mercure.

Cadmium. — Avec le cadmium, on arrive également à n'avoir plus de variation de pression de l'ordre de $0^{mm},01$, après plusieurs sublimations pour 20 gr. Ce métal, par contre, ne paraît pas être un bon absorbant de l'oxygène, sans doute parce que son oxyde a une tension appréciable de dissociation.

Zinc. — Le zinc se conduit autrement. Après cinq sublimations, dans un tube à ampoules, dans le vide, il dégage par une sixième sublimation 2 cc. de gaz pour 100 gr. de métal. Il semble donc qu'une partie du gaz, dégagé au moment de la vaporisation, se dissolve de nouveau au moment de la solidification.

Potassium. — Le potassium, distillé 3 fois dans le vide, donne encore des dégagements gazeux sensibles. Il est possible qu'on soit ici en présence d'un peu d'hydrure dont la destruction totale doit être difficile par sublimation du métal.

Plomb. — Le plomb, chauffé à 750° dans le vide pendant 11 heures, volatilisé en partie à cette température, puis chauffé 8 heures à 550°, donne alors par heure, pour 100 gr., $0^{cc},1$ de gaz environ.

On voit donc, en résumé, par ces quelques essais que, s'il est relativement facile de priver certains corps de leurs gaz, il est par contre certaines substances qui ne les cèdent dans le vide que très lentement, même si on les porte à l'état liquide ou à l'état de vapeur.

N° 7. — Sur l'extraction des gaz du cuivre par la chaleur ; par M. Marcel GUICHARD.

(8.12.1911)

Cette étude a été faite de la façon suivante.

Un poids connu de cuivre est placé dans un tube de verre d'Iéna que l'on vide à la trompe à mercure. On recueille tout d'abord les gaz dégagés à une température connue, en quelques heures; puis, lorsque le dégagement devient plus lent, on note sa vitesse, par des mesures faites à l'aide de la jauge de Mac Leod (1) dont j'ai déjà eu l'occasion de recommander l'emploi dans des études de ce genre. En déterminant le volume total de l'appareil par la méthode que j'ai décrite (2), on peut calculer les volumes gazeux qui correspondent aux accroissements de pression. On suit

(1) *Philosoph. Magaz.*, t. 48, p. 110; 1874.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 9, p. 439; 1911.

ainsi, d'une façon suffisamment précise, la marche de l'extraction des gaz.

Marche du dégagement des gaz du cuivre. — Dans tous les essais d'extraction des gaz du cuivre, on observe qu'après quelques heures, la vitesse de dégagement devient extrêmement lente.

a) Un fil de cuivre électrolytique, de 1/10 de mm. de diamètre, donne, pour 100 gr. (surface 4498 cc.) :

	cc
A 600°, en 7 h., 6cc,56 de gaz, moyenne par heure	0,93
Puis à 600°, en 7 h., moyenne par heure	0,009

Lorsque le régime de dégagement très lent est atteint, si le cuivre présente une très grande surface relative, la vitesse de dégagement paraît devenir constante :

b) Un fil de 3/10 de mm. de diamètre (surface 1495 cm²) donne pour 100 gr. :

	cc
A 630°, en 7 h., gaz dégagés	8,5
Puis à 630°, en 1 h., moyenne par heure	0,078
— 630°, en 7 h., moyenne par heure	0,022
— 630°, en 7 h., moyenne par heure	0,022

J'ai établi que le tube de verre, chauffé seul dans ces conditions, ne donne pas de dégagement de cet ordre (1).

Avec un cuivre à faible surface, j'ai observé que le dégagement se ralentit jusqu'à devenir insensible; mais, si on laisse alors reposer le cuivre plusieurs heures, à froid, il redonne un nouveau dégagement qui s'affaiblit, s'annule, reparaît après repos, et ainsi de suite :

c) Baguettes de cuivre coupées dans une plaque électrolytique ; surface environ 200 cm² pour 100 gr. :

	cc
A 600°, en 3 heures	1,63
Puis à 600°, pendant 1 h. 35, moyenne par heure	0,029
— 600°, pendant 7 h., moyenne par heure	0,006

Après 16 h. de repos à 15° on obtient :

	cc
A 600°, pendant 3 h. 25, moyenne par heure	8,066
Puis à 600°, pendant 4 h. 25, moyenne par heure	0,000

Après 17 heures de repos :

	cc
A 600°, pendant 3 h., moyenne par heure	0,012
Puis à 600°, pendant 4 h. 20, moyenne par heure	0,001

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 438; 1911. Il y a lieu de corriger dans cette note les deux erreurs d'impression suivantes : page 440, ligne 12, au lieu de 0mm,06, lire 0mm,006 ; page 441, ligne 7, au lieu de 0,001, lire 0,01.

Ceci parait montrer que la diffusion des gaz à travers le cuivre solide est extrêmement lente.

Une expérience directe montre cette lenteur de diffusion des gaz dans le cuivre solide :

Un fil de $1^{mm},5$ de diamètre donne, pour 100 gr. dans le vide :

	cc
A 600°, pendant 3 h. 20, moyenne par heure.....	0,65
Puis à 600°, pendant 1 h., moyenne par heure.....	0,0074

On enlève alors à la lime et au papier d'émeri la partie superficielle de ce fil, de façon à réduire le diamètre moyen à $1^{mm},2$; il donne alors pour 100 gr.,

	cc
A 600°, pendant 2 h. 15, moyenne par heure.....	0,13
Puis à 600°, pendant 1 h., moyenne par heure.....	0,009

La couche superficielle du fil semble ainsi se vider de gaz, avant que les gaz des couches profondes arrivent par diffusion jusqu'à la surface.

Le gaz obtenu avant le décapage du fil renferme 38 0/0 d'anhydride carbonique ; le gaz extrait après décapage contient 66 0/0 d'anhydride carbonique; la vitesse de diffusion des différents gaz contenus dans le cuivre ne serait donc pas la même.

La fusion du cuivre dans le vide ne semble pas provoquer une élimination rapide des gaz dissous. En effet, un lingot de cuivre maintenu fondu pendant 1 h. 1/4 sous une pression inférieure à $0^{mm},001$ donne encore de notables dégagements de gaz lorsqu'on le réchauffe à 600° après l'avoir transformé en tournure. D'ailleurs, ce lingot de cuivre, après fusion et solidification, présente des cavités nombreuses formées sans doute par un dégagement de gaz au moment de la solidification.

La solubilité des gaz dans le cuivre diminue, en effet, quand la température décroit, et elle fait même un saut brusque, au moment de la solidification. De sorte qu'il ne semble pas intéressant de chercher à accroitre beaucoup la température du métal pour en éliminer les gaz.

D'autre part, l'importance d'une grande diminution de pression pour provoquer le dégagement, tient à ce fait que les concentrations d'équilibre varient seulement comme les racines carrées des pressions (1).

En limitant l'évaluation des gaz à la portion qui se dégage rapi-

(1) Sieverts, *Z. f. Elektr.*, t. 16, p. 707; 1910.

dement dans les premières heures, on trouve donc *en résumé*, pour 100 gr. et pour 100 cm² de surface :

	Pour 100 gr.	Pour 100 cm².
	cc	cc
Cuivre *a*, fil de 1/10	6,56	0,14
— *b*, fil de 3/10	8,5	0,57
— *c*, baguettes	1,63	0,81

On voit que 100 gr. de cuivre à grande surface (*a*, *b*) donnent plus de gaz en quelques heures que le même poids de cuivre à faible surface (*c*). Une même surface donne moins de gaz pour les cuivres en fil que pour les cuivres en morceaux.

Nature des gaz des cuivres industriels. — Les analyses des gaz dégagés de poids de cuivre variant de 20 gr. à 100 gr. ont été faites sous de petits volumes, ce qui, en général, n'a pas permis de faire avec certitude la recherche de l'hydrogène et de l'azote par eudiométrie. Voici quelques résultats *rapportés à 1 cc.* de gaz total dégagé à 600° (1) :

	CO^2.	CO.	H + N.	H.
a, Fil électrolytique 1/10	0,62	0,00	0,38	»
b, Fil de 3/10	0,75	0,12	0,12	»
c, Baguettes électrolytiques	0,33	0,09	0,57	»
c, Fondu à 1200° (2)	0,6	0,1	«	0,26

Conclusion. — L'élimination totale par la chaleur des gaz du cuivre paraît difficilement réalisable ; elle exige en tout cas un grand nombre d'heures de chauffe dans le vide et ne doit être tentée que sur un métal à très grande surface.

L'extraction des gaz par réaction chimique confirmera ce résultat.

(1) *Note sur l'analyse des gaz.* — Au cours de ces analyses, j'ai eu l'occasion de constater les services que peut rendre, sur la cuve à mercure, l'emploi de petits verres à pied renversés. On ne les recommande pas d'ordinaire pour cet usage.

Les verres à pied renversés sont très précieux pour les absorptions gazeuses par des réactifs liquides, car ils mettent le gaz et le réactif en contact sur une grande surface.

Ils sont tout indiqués pour la préparation d'une petite quantité de réactif gazeux, l'oxygène par l'oxylithe et l'eau, par exemple.

Comme les transvasements gazeux d'un verre à un autre sont très simples, on arrive très rapidement, en quelques transvasements, à séparer complètement un gaz du réactif liquide qu'on avait ajouté.

Le nettoyage des verres à pied est beaucoup plus rapide que celui d'une éprouvette graduée.

Il est souvent pratique de faire les absorptions par les réactifs dans les verres renversés, et les lectures dans les éprouvettes qui ainsi ne sont pas salies par ces réactifs.

(2) Les gaz du tube de porcelaine ont pu ici s'ajouter, en petite quantité, à ceux du cuivre. (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 442 ; 1911).

N° 8. — Réfractions moléculaires de composés azoïques (*Suite*); par M. H. DUVAL.

(5.12.1911)

α. — RECHERCHES SUR LES SOLUTIONS

La réfraction moléculaire est définie pour les corps en solution par la formule $R = \frac{100 R_1 - (100-p) R_2}{p} M$, dans laquelle R_1 représente la réfraction spécifique de la solution, R_2, celle du solvant, p le poids de produit dissous dans 100 gr. de liqueur et M le poids moléculaire de la substance. Ces déterminations de R_1 et de R_2 nécessitant l'emploi de solvants purs et de solutions exactement titrées, ainsi que la mesure exacte de densités et d'indices de réfraction, je vais indiquer brièvement comment il fut procédé à ces diverses opérations. J'ai indiqué précédemment (1) comment les solvants furent purifiés, examinons maintenant les autres questions.

Le titrage des solutions ne peut se faire, en chimie organique, que par la pesée directe des corps purs et secs. D'autre part, il sera avantageux, pour diminuer l'erreur relative, d'employer des liqueurs aussi concentrées que possible, mais non saturées, ces dernières étant trop difficiles à manier. Les liquides organiques variant rapidement de densité et d'indice avec la température, il faudra que celle-ci soit déterminée avec le plus grand soin, et aussi constante que possible pendant toute la durée des déterminations. Un thermostat, maintenu le plus généralement à 20°, permettait d'avoir une température constante sans échange rapide avec les milieux extérieurs. Les déterminations de densités faites à l'aide de flacons à l'émeri d'un seul bloc furent ensuite rapportées au vide et à l'eau à 4°. Toute correction faite, la densité vraie de la solution est connue à 1 ou 2 millièmes près.

Cette nécessité d'obtenir une température suffisamment constante, rendait préférable l'emploi d'un instrument permettant l'utilisation d'une notable quantité de liquide dans la détermination de l'indice, aussi le grand réfractomètre de Féry était-il tout indiqué. Les indices sont alors connus à moins de 1/2 unité du quatrième chiffre soit à moins de 1/3000 près et les températures à 1/5 de degré près.

(1) *Bull. Soc. chim.* [4], t. 11, p. 17.

Dans le tableau suivant, on trouvera réunies les observations effectuées sur les solvants et sur les solutions (voir pages 56-57).

En considérant le tableau ci-contre, on s'aperçoit de suite que, pour tous les solvants, les réfractions moléculaires trouvées et les réfractions moléculaires calculées d'après la loi de Brühl concordent très suffisamment.

On remarque également, en lisant la dernière ligne du tableau, le peu d'influence que peut produire sur un liquide pur une erreur même notable dans la détermination de l'indice, ou dans celle de la densité. J'ai en effet à cet endroit, calculé de quelles erreurs finales pourraient être entachées les résultats en supposant les erreurs d'observations maxima, mais à la rigueur possibles, et s'ajoutant les unes aux autres : j'ai donc admis des erreurs de 1/1000 environ sur les densités et de 1/3000 sur les indices. On voit alors que tandis que, sur le produit pur, le résultat final est insensiblement modifié par ces différences (0,06 0/0), au contraire dans le cas de produits en solution, les résultats diffèrent de 5,2 0/0. Il y aurait donc pour certaines recherches un immense avantage à opérer sur les corps purs fondus.

Néanmoins et bien que la divergence obtenue avec les différents solvants soit inférieure à ce chiffre de 5,2, puisqu'elle ne dépasse pas 2,94 0/0, étant donnée la précision des méthodes, je ne crois pas trop m'avancer en admettant une influence réelle, quoique faible du solvant sur le composé en solution :

En effet, trois solutions d'azobenzène ont été examinées en double :

La première dans le bromure d'éthylène ;

La deuxième dans le nitrobenzène ;

La troisième dans l'acide acétique.

Comme on peut le voir sur le tableau, les seconds résultats obtenus dans les trois cas, viennent simplement confirmer les premiers. Ainsi avec le bromure d'éthylène j'obtiens 63,41 après 63,41 (nombres identiques), avec le nitrobenzène 63,43 après 63,17 et avec l'acide acétique 65,16 après 65,33. Bien que j'eusse soumis de préférence à cette seconde observation les résultats dont les valeurs différaient le plus de la moyenne et sur lesquels, par conséquent, je pouvais craindre que les erreurs ne se fussent par hasard accumulées, la différence maxima entre deux opérations entièrement distinctes ne dépasse pas 0,4 0/0, tandis que celle obtenue avec deux solvants différents, le nitrobenzène et l'acide acétique, atteignent un nombre plus de 7 fois plus fort voisin de 3 0/0.

Nom du solvant.	Point de fusion.	Densité à 20°.	Indice à 20°.		Réfraction moléculaire. Observée $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$.		Réfraction moléculaire. Calculée d'après Br	
			Raie D.	Raie Li.	Raie D.	Raie Li	Raie D.	Ra
Benzène.....	5°4	0,8781	1,5010	1,4985 [1]	26,18	26,05	26,43	2
Cyclohexane.....	6,3	0,7778	1,4270	»	27,64	»	27,62	
Bromure d'éthylène.	9,8	2,1787	1,5389	1,5372 [1]	27,03	26,96	27,06	2
Id.....	»	»	»	»	»	»	»	
Nitrobenzène.....	5,25	1,2030	1,5525	1,5478 [1]	32,65	32,46	32,68	3
Id.....	»	»	»	»	»	»	»	
Acide acétique.....	16,4	1,0485	1,37205	»	12,98	»	13,01	
Id.....	»	»	»	»	»	»	»	
Phénol.....	40,6	(50°) 1,050 [2]	(50°) 1,5378 [2]	»	28.00	»	27,95	
Pyridine.....	»	0,9785	1,5091	»	24,11	»	24,28	
Benzène.....	»	»	»	»	»	»	»	
Phénol.....	»	»	»	»	»	»	»	
Nitrobenzène.....	»	1,2040 [4]	1,5520 [4]	»	32,63 [4]	»	32,68	

(1) Pour permettre la détermination à l'aide de la raie du lithium, il fallait procé remplie d'une solution de tournesol bleuie par l'ammoniaque et placée devant l'instru de l'instrument.

(2) Toutes les déterminations avec le phénol ont été effectuées à 50°.

(3) Ce nombre fournit une exaltation du pouvoir réfringent égale à 10,17 pour la rai M. Moureu a trouvé un nombre encore plus fort (12,85).

(4) Ce chiffre est inexact et n'est indiqué ici que pour faciliter plus loin le calc

u produit ous.	Quantité 0/0 de produit dissous.	Densité à 20°.	Indice à 20°.		Réfraction moléculaire. Observée. $\frac{100 R_1 - (100 - p) R_2}{p} M$.		Réfraction moléculaire. Calculée d'après Brühl.	
			Raie D.	Raie Li.	Raie D.	Raie Li.	Raie D.	Raie α.
enzène.	16,61	0,9073	1,5257	1,5217 [1]	63,88	62,88	60,22	59,84
»	13,82	0,8084	1,4521	»	61,92	»	»	»
	14,81	1,8901	1,5720	1,5672 [1]	63,41	62,17	»	»
»	12,36	1,9320	1,5668	»	63,41	»	»	»
»	16,42	1,1808	1,5734	1,5675 [1]	63,17	62,23	»	»
»	16,67	1,1801	1,5740	»	63,43	»	»	»
»	6,089	1,0500	1,38883	»	65,33	»	»	»
»	6,001	1,0195	1,3887	»	65,16	»	»	»
»	20,13	(50°) 1,0520 [2]	(50°) 1,5639 [2]	»	64,43	»	»	»
»	22,26	1,0000	1,5139	»	64,28	»	»	»
enzène benzoate méthyle.	8,085	0,8986	1,5104	»	73,42	»	71,39	»
bisazodi-lméthane-carbonate éthyle.	4,104	(50°) 1,0580 [2]	(50°) 1,5135 [2]	»	111,80 [3]	»	101,63	»
benzène.	16,42	1,1800 [4]	1,5740 [4]	»	66,43	»	60,22	»

ation de la lumière du sodium. Pour cela j'employai une cuve à faces parallèles, vérifié, que la présence de cette cuve remplie d'eau ne modifiait en rien le réglage

. C'est une des plus élevées qui ait été constatée. Pour le diphényldiacétylène

maxima pouvant se produire dans les observations.

Quoi qu'il en soit, si l'on considère un même solvant et des composés de constitution voisine, il était naturel de penser que l'on obtiendrait des résultats comparables vis-à-vis de la loi de Brühl : l'azobenzène et le *m*-benzène-azo-benzoate de méthyle en solution dans le benzène, donnent respectivement 63,88 et 73.42 pour la valeur de la réfraction moléculaire observée, tandis que le calcul d'après Brühl (1) donnerait 60,22 et 71,39 soit une différence de 3,66 dans le premier cas et de 2.03 dans le second.

De même l'azobenzène et l'*o.o*-endobisazodiphénylméthane-*p.p*-dicarbonate d'éthyle, en solution dans le phénol, donnent respectivement 64,43 et 111,80, tandis que le calcul de Brühl fournit 60,22 et 101,63 soit 4,21 et 10,17 de différence.

Tous ces nombres calculés d'après Brühl paraissent bien faibles; on remarque qu'ils le sont d'autant plus que la proportion d'azote y est plus importante. Néanmoins, avant de conclure définitivement sur la façon dont s'applique la loi de Brühl aux composés azoïques, il m'a paru nécessaire, à cause des erreurs qui affectent, comme je l'ai montré, les mesures effectuées sur les produits en solution, de déterminer directement la valeur de la réfraction moléculaire sur les produits fondus.

β. — RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS AZOIQUES FONDUS

Les recherches que l'on peut effectuer sur les composés azoïques en fusion sont très limitées à cause du petit nombre de ces dérivés, liquides à une température relativement basse.

D'après L. Lorentz et H. A. Lorentz, la réfraction moléculaire d'un corps pur est définie par la relation $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$, dans laquelle n représente l'indice, M le poids moléculaire et d la densité de ce corps.

Si pour la détermination des densités, il ne se présente pas de difficultés particulières dans le cas qui nous occupe, il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de déterminer les indices. Tout d'abord, pour cette dernière mesure, la précision avec laquelle on peut apprécier la température, est d'autant moins rigoureuse que cette température est plus élevée; il devient en effet, au fur et à mesure qu'elle s'élève, de plus en plus difficile de la maintenir constante pendant tout le temps nécessaire aux déterminations. On peut évaluer à 1/4 de degré l'erreur maxima que l'on fait, lorsque la

(1) Brühl, Correspondance particulière.

température est comprise entre 30° et 50° et à 1/2 degré, lorsque celle-ci varie entre 50° et 75°. Cette incertitude correspond pour les indices à 2 et 3 unités de la quatrième décimale. D'ailleurs, bien que dans les composés organiques, l'indice varie rapidement avec la température, la valeur de la réfraction moléculaire n'en est que faiblement affectée, comme l'on pourra s'en rendre compte en consultant la dernière ligne du tableau ; là, j'ai admis pour l'azobenzène des erreurs qui peuvent être considérées comme maxima, à savoir : de 1/625 sur les densités et de 1/2700 sur les indices, et il en est résulté une différence de 0,225 0/0 seulement sur la valeur de la réfraction moléculaire.

Une autre difficulté de ces recherches réside en ce que la détermination de l'indice relativement aux raies Hα, D, Hγ n'est pas possible à cause de l'absorption des corps pour la plus grande partie du spectre, absorption qui est surtout intense à partir de $\lambda = 600$ et qui se poursuit jusqu'au violet. La mesure de la dispersion ne sera donc pas possible dans ces conditions.

Les mesures d'indices furent faites exclusivement pour tous les produits examinés avec la flamme du lithium qui parvient à éclairer convenablement lorsqu'elle est suffisamment intense. Malgré cela, et vraisemblablement à cause de sa transparence insuffisante, l'indice du *p*-benzène-azo-benzoate de propyle ne put être déterminé.

Le tableau suivant résume les déterminations effectuées (voir page 60).

L'examen du tableau nous montre immédiatement que la position du groupement substitué, en ortho ou en méta, possède une influence trop faible pour permettre de conclure à une constitution différente des composés de ces deux séries : les chiffres ne diffèrent au maximum que de 0,66 pour une même température d'observation.

On voit également que la température agit en augmentant faiblement mais progressivement la valeur de la réfraction moléculaire et l'on constate aussi que le phénomène de surfusion est sans action notable.

L'indice a, comme je l'ai déjà fait remarquer, été déterminé avec la lumière du lithium ($\lambda = 670,8$), tandis que les nombres de Brühl sont établis, soit avec la raie Hα ($\lambda = 656,3$), soit avec la raie D ($\lambda = 589$). Cette raie Hα est très voisine de celle du lithium; les nombres observés devraient donc être très voisins de ceux calculés pour Hα, et plutôt légèrement inférieurs, la valeur de la *réfraction moléculaire observée diminuant* lorsque la longueur

Nom du produit fondu.	Point de fusion.	Densité à t°.	Indice Li à t°.	Réfraction moléculaire. Observée Li, 670,8. $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{M}{D}$.	Réfraction moléculaire. Calculé d'après Brühl. Raie Ha.	Réfraction moléculaire. Calculé d'après Brühl. Raie D.
o-Benzène-azo-benzoate de méthyle.....	56°	(40°) 1,1486	(40°) 1,6179	73,19	70,76	71,39
— — —	»	(50°) 1,1410	(50°) 1,6132	73,24	»	»
— — d'éthyle.....	Liquide	(20°) 1,1353	(20°) 1,6126	77,83	75,33	76,00
— — —	»	(40°) 1,1195	(40°) 1,6030	78,09	»	»
— — de propyle.....	»	(20°) 1,1158	(20°) 1,6037	82,58	79,90	80,60
— — —	»	(40°) 1,0994	(40°) 1,0948	82,80	»	»
m-Benzène-azo-benzoate de méthyle.....	59	(50°) 1,1480	(50°) 1,6247	73,88	70,76	71,39
— — d'éthyle.....	36	(20°) 1,1406	(20°) 1,6202	78,24	75,33	76,00
— — —	»	(30°) 1,1324	(30°) 1,6166	78,44	»	»
— — —	»	(45°) 1,1198	(45°) 1,6088	78,48	»	»
— — de propyle.....	23	(20°) 1,1152	(20°) 1,6093	83,24	79,90	80,60
— — —	»	(30°) 1,1078	(30°) 1,6045	83,26	»	»
— — —	»	(45°) 1,0952	(45°) 1,4975	83,43	»	»
p-Benzène-azo-benzoate de propyle.....	64	(60°) 1,0863	»	»	»	»
Azobenzène.....	68	(72°) 1,0404	(72°) 1,6306	62,28	59,84	60,22
—	»	1,042 [1]	1,6300 [1]	62,14 [1]	»	»

(1) Ce chiffre est inexact et n'est indiqué ici que pour faciliter le calcul de l'erreur maxima pouvant se produire dans les observations.

d'onde augmente. Or, l'expérience nous montre qu'il n'en est rien, les résultats expérimentaux obtenus avec les produits purs, de même qu'avec les solutions, étant en effet notablement plus élevés que les résultats calculés. Il serait peut-être encore possible, mais à un degré très notablement moindre (1), que le voisinage du spectre d'absorption, ici encore, modifie légèrement l'indice en l'augmentant, comme cela a pu se produire pour les déterminations faites à l'aide du sodium sur les solutions, mais ceci ne suffirait pas seul à expliquer les différences importantes que l'on constate.

On doit donc logiquement conclure qu'on se trouve dans le cas présent en face de nouveaux cas d'exaltation du pouvoir réfringent, semblables d'ailleurs à ceux qui ont été déjà si souvent signalés (2).

(Institut de chimie appliquée, Paris.)

N° 9. — Dérivés caractéristiques et dédoublement des méthoxybenzoylacétate de méthyle ; par MM. A. WAHL et C. SILBERZWEIG.

(5.11.1911)

Les éthers méthoxybenzoylacétiques ont été préparés dans le but de les transformer ultérieurement en éthers α.β-dicétoniques correspondants. Comme l'action de quelques réactifs tels l'hydroxylamine, la phényihydrazine, etc. sur les composés dicétoniques conduit souvent à des dérivés qui sont identiques à ceux obtenus à partir des éthers β-cétoniques primitifs, tels que les produits de la nitrosation, de l'action des sels de diazonium par exemple, il nous a paru utile de préparer dès maintenant un assez grand nombre de dérivés caractéristiques de ces éthers en vue de faciliter dans la suite des identifications possibles. Les dérivés que nous décrivons ci-dessous se rattachent à la fonctien méthylénique, à la fonction cétonique ou bien à toutes les deux à la fois.

(1) Nous sommes, en effet, avec la raie du lithium notablement plus loin du spectre d'absorption qu'avec la raie du sodium et l'on sait que l'influence de ce spectre décroît très rapidement lorsque la distance augmente.

(2) Voir Haller et Muller, *C. R.*, t. **128**, p. 1370, 1899; t. **129**, p. 1005, 1899; t. **138**, p. 440, 1904; t. **139**, p. 1180, 1904. — Moureu, *Ann. Chim. Phys.* [8], t. **7**, p. 536, 1907; *C. R.*, t. **141**, p. 892, 1905. — Moureu et Bongrand, *C. R.*, t. **150**, p. 225, 1910. — Bauer et Muller, *J. Chim. phys.*, t. **1**, n° 3, p. 190, 1903. — Muller, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **27**, p. 1018, 1902.

I. — Dérivés de l'orthométhoxybenzoylacétate de méthyle.

Isonitroso-orthométhoxybenzoylacétate de méthyle :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C(=NOH)\text{-}COOCH^3$$

S'obtient en nitrosant l'éther β-cétonique au sein d'acide acétique glacial ; il se dépose de sa solution éthérée en cristaux blancs fondant à 146-147°.

Analyse. — I. 0gr,2283 de subst. ont donné 0gr,0949 de H^2O et 0gr,4635 de CO^2. — II. 0gr,1417 de subst. ont dégagé 7cc,8 N mesuré à 20° sous $H_0 = 742^{mm},2$. — D'où trouvé : C 0/0, 55.37 ; H, 4.65 ; N, 6.10. — Calculé pour $C^{11}H^{11}O^5N$: C 0/0, 55.69 ; H, 4.64 ; N, 5.91.

Benzène-azo-orthométhoxybenzoylacétate de méthyle :

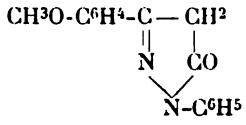
$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C(=N\text{-}NH\text{-}C^6H^5)\text{-}COOCH^3$$

On le prépare en combinant le chlorure de diazonium à l'éther β-cétonique en présence d'acétate de sodium et en liqueur méthyl-alcoolique étendue. La combinaison se fait à froid et l'huile qui se dépose ne tarde pas à se solidifier ; après recristallisation dans l'alcool on obtient des cristaux jaunes fondant à 138-139°.

Analyse. — 0gr,1276 de subst. ont dégagé 10cc,5 N mesuré à 19° sous $H_0 = 715$ mm. — D'où trouvé : N 0/0, 9.22. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^4N^2$: N 0/0, 8.97.

Para-nitrobenzène-azo-o-méthoxybenzoylacétate de méthyle. — On l'obtient facilement en combinant le sel de sodium de la paranitrophénylnitrosamine de Schraube et Schmidt (1) à l'éther β-cétonique en milieu acétique-alcoolique. Il forme des cristaux jaunes fondant à 170°.

Orthométhoxyphényl-3-phényl-1-pyrazolone-5 :



Se forme en chauffant l'éther β-cétonique avec la quantité correspondante de phénylhydrazine en milieu acétique-alcoolique. Après

(1) Schraube et Schmidt, *D. ch. G.*, t. 27, p. 518 ; 1894.

recristallisation dans l'alcool, il constitue des aig. jaunes fondant à 133-134°. Tahara, qui a déjà préparé ce dérivé, indique 114° comme point de fusion.

Analyse. — 0gr,1538 de subst. ont dégagé 14cc,3 N mesuré à 19° sous $H_0 = 742^{mm},4$. — D'où trouvé : N 0/0, 10.59. — Calculé pour $C^{16}H^{14}N^3O^4$: N 0/0, 10.52.

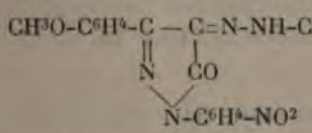
Orthométhoxyphényl-p-nitrophénylpyrazolone. — S'obtient comme la précédente en remplaçant la phénylhydrazine par son dérivé paranitré. Par recristallisation dans l'acide acétique on obtient des aiguilles brunes fondant à 217-128°.

Analyse. — 0gr,1464 de subst. ont dégagé 17cc,3 N mesuré à 19° sous $H_0 = 738^{mm},2$. — D'où, trouvé : N 0/0, 13.13. — Calculé pour $C^{16}H^{13}N^3O^4$: N 0/0, 13.50.

Benzène-azo-o-méthoxyphényl-phénylpyrazolone. — Se forme en chauffant le benzène-azo-o-méthoxybenzoylacétate de méthyle avec de la phénylhydrazine en solution acétique-alcoolique. Cristaux orangés fondant à 139°.

Analyse. — 0gr,1125 de subst. ont dégagé 14cc,8 N mesuré à 18° sous $H_0 = 747^{mm},9$. — D'où, trouvé : N 0/0, 14.87. — Calculé pour $C^{22}H^{18}O^2N^4$: N 0/0, 15.13.

Benzène-azo-4.o-méthoxyphényl-3-paranitrophényl-1-pyrazolone-5 :



Après purification dans la pyridine, elle forme des cristaux rouges fondant à 200°.

Analyse. — 0gr,1115 de subst. ont dégagé 16cc,4 N mesuré à 18° sous $H_0 = 748$ mm. — D'où trouvé : N 0/0, 16.65. — Calculé pour $C^{22}H^{17}N^5O^4$: N 0/0, 16.88.

L'isomère du précédent, la *paranitrobenzène-azo-o-méthoxyphényl-phénylpyrazolone* forme des cristaux rouges fondant à 267°.

Analyse. — 0gr,0890 de subst. ont dégagé 13cc,2 N mesuré à 18° sous $H_0 = 742^{mm},9$. — D'où trouvé : N 0/0, 16.64. — Calculé : N 0/0, 16.88.

II. — Dérivés du métaméthoxybenzoylacétate de méthyle.

Isonitroso-métaméthoxybenzoylacétate de méthyle. — Après recristallisation dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole il forme des *aiguilles blanches fondant* à 115-116°.

Analyse. — I. $0^{gr},2039$ de subst. ont dégagé $11^{cc},2$ N mesuré à 18° sous $H_0 = 740^{mm},6$. — II. $0^{gr},2146$ de subst. ont donné $0^{gr},0928$ de H^2O et $0^{gr},4361$ de CO^2. — D'où trouvé : C 0/0, 55.42 ; H, 4.83 ; N, 6.15. — Calculé pour $C^{11}H^{11}O^5N$: C 0/0, 55.69 ; H, 4.64 ; N, 5.90.

Benzène-azo-métaméthoxybenzoylacétate de méthyle. — S'obtient comme le dérivé analogue de l'isomère orthométhoxylé. Cristaux jaunes fondant à 72-73°.

Analyse. — $0^{gr},2017$ de subst. ont dégagé $16^{cc},4$ N mesuré à 19° sous $H_0 = 743^{mm}.3$. — D'où trouvé : N 0/0, 9.08. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^4N^2$: N 0/0, 8.97.

L'*acide libre* correspondant :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{N\text{-}NH\text{-}C^6H^5}{\|}}{C}\text{-}COOH$$

s'obtient en ajoutant un excès de soude caustique à la solution alcoolique de l'éther et neutralisant par HCl après un contact de quelques heures. Le précipité jaune forme, après recristallisation dans l'alcool, des aiguilles jaunes f. à 118-120°.

Analyse. — $0^{gr},1449$ de subst. ont dégagé $12^{cc},2$ N mesuré à 20° sous $H_0 = 746^{mm},5$. — D'où trouvé : N 0/0, 9.44. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^4N^2$: N 0/0, 9.39.

Paranitrobenzène-azo-métaméthoxybenzoylacétate de méthyle. — Cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes fondant à 155-156°.

Analyse. — $0^{gr},1882$ de subst. ont dégagé $20^{cc},6$ N mesuré à 21° sous $H_0 = 713$ mm. — D'où trouvé : N 0/0 12.14. — Calculé pour $C^{17}H^{15}O^6N^3$: N 0/0, 11.76.

Métaméthoxyphényl-3-phényl-1-pyrazolone-5. — Cristaux légèrement jaunes fondant à 124°.

Analyse. — $0^{gr},1799$ de subst. ont dégagé $17^{cc},2$ N mesuré à 19° sous $H_0 = 742^{mm},9$. — D'où trouvé : N 0/0, 10.68. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^2N^2$ N 0/0, 10,52.

Isonitroso-4-méthoxyphényl-3-phényl-1-pyrazolone-5 :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}\underset{\underset{N}{\|}}{C}\text{-}\underset{\underset{CO}{|}}{C}{=}NOH$$
$$N\text{-}C^6H^5$$

Se prépare en chauffant l'isonitroso-méta-méthoxybenzoylacétate avec la quantité correspondante de phénylhydrazine en solution

acétique-alcoolique. Le produit recristallisé dans l'acide acétique forme des cristaux rouges, fondant à 157°.

Analyse. — 0gr,1295 de subst. ont dégagé 16cc,5 N mesuré à 20° sous H_0 = 747mm,5. — D'où trouvé : N 0/0, 14.01. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^2N^2$: N 0/0, 14.28.

Benzène-azo-4-métaméthoxyphényl-3-phényl-1-pyrazolone-5. — Cristaux rouges; après recristallisation dans l'acide acétique ils fondent à 137°.

Analyse. — 0gr,1043 de subst. ont dégagé 13cc,8 N mesuré à 17° sous H_0 = 744mm, 8. — D'ou trouvé : N 0/0, 14.94. — Calculé pour $C^{22}H^{18}O^2H^4$: N 0/0, 15.13.

Paranitrobenzène-azo-4-métaméthoxyphényl-3-phényl-1-pyrazolone-5. — Après cristallisation dans la pyridine elle forme des cristaux rouges fondant à 235°.

Analyse. — 0gr,0897 de subst. ont dégagé 1cc,4 N mesuré à 21° sous H_0 = 746 mm. — D'où trouvé : N 0/0, 16.66. — Calculé pour $C^{22}H^{17}O^4N^5$: N 0/0, 16.88.

III. — Dérivés de l'anisoylacétate de méthyle.

Isonitroso-anisoylacétate de méthyle. — Après purification dans l'alcool méthylique bouillant, cristaux blancs fondant à 154°.

Analyse. — I. 0gr,2337 de subst. ont donné 0gr,1008 de H^2O et 0gr,4797 de CO^2. — II. 0gr,1972 de subst. ont dégagé 10cc,8 de N mesuré à 15° sous H_0 = 745mm,7. — D'où trouvé : C 0/0, 55.51 ; H, 4.78 ; N, 6.28. — Calculé pour $C^{11}H^{11}O^4N$: C 0/0, 55.69 ; H, 4.64 ; N, 5.91.

Benzène-azo-anisoylacétate de méthyle. — S'obtient comme les isomères précédents. Cristaux orangés fondant à 121-122°.

Analyse. — 0gr,1295 de subst. ont dégagé 10cc,8 N mesuré à 20° sous H_0 = 743mm,7. — D'où trouvé : N 0/0, 9.28. — Calculé : N 0/0, 8.97.

L'acide libre ou *acide benzène-azo-anisoylacétique*, s'obtient en dissolvant l'éther précédent dans la soude alcoolique en excès et neutralisant par un acide après un contact d'une dizaine d'heures environ. Cristaux jaunes f. à 149-150°.

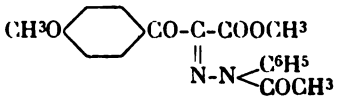
Analyse. — 0gr,1436 de subst. ont dégagé 12cc,2 N mesuré à 19° sous H_0 — 744mm,7. — D'où, trouvé : N 0/0, 9,51 ; calculé : N 0/0, 9.39.

Dérivé acétylé du benzène-azo-anisoylacétate de méthyle. — Le benzène-azo-anisoylacétate de méthyle peut être facilement transformé en dérivé acétylé par le procédé utilisé dans un cas

analogue par Bülow et Hailer (1). On dissout à chaud 2 gr. de l'azoïque dans 6 gr. d'anhydride acétique et on y ajoute 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Le liquide devient rouge foncé et en chauffant au bain-marie pendant quelques minutes, la coloration pâlit ; on verse dans l'eau et au bout de quelque temps, l'huile peu colorée qui s'est déposée se concrète. Après recristallisation dans l'alcool on obtient des aiguilles blanches fondant à 116°.

Analyse. — I. 0gr,1652 de subst. ont dégagé 12 cc. N mesuré à 18° sous H_0 = 741. — II. 0gr,2606 de subst. ont donné 0gr.1200 de H^2O et 0gr,6160 de CO^2. — D'où, trouvé : C 0/0, 64.46 ; H, 5.15 ; N, 8.12. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^5N^2$: C 0/0, 61,41 ; H, 5.08 ; N, 7.91.

Si l'on attribue à l'azoïque primitif une constitution hydrazonique, celle de son dérivé acétylé peut s'écrire :



Quand on réduit ce composé avec précaution par le zinc et l'acide sulfurique à 20 0/0, en maintenant la température au-dessous de 50°, on trouve, parmi les produits de la réduction, de l'*acétanilide* qui après recristallisation dans l'eau fond à 114-115°.

Cette formation d'acétanilide qui s'accorde parfaitement avec la constitution précédente du dérivé acétylé ne saurait cependant être considérée comme une preuve en sa faveur. Les travaux d'Auwers (2) ont, en effet, fait connaître que dans beaucoup de cas analogues la réduction est accompagnée d'une transposition moléculaire du groupement acétyle qui, dans la molécule primitive pouvait se trouver lié à l'oxygène, bien qu'on le retrouve lié à l'azote dans les produits de réduction.

Paranitrobenzène-azo-anisoylacétate de méthyle. — Après recristallisation dans l'alcool on obtient des cristaux jaunes fondant à 175°.

Analyse. — 0gr,1134 de subst. ont dégagé 11cc,6 N mesuré à 18° sous H_0 = 742mm,7. — D'où trouvé : N 0/0, 11.59. — Calculé : N 0/0, 11.76.

L'*acide libre* ou *acide paranitrobenzène-azo-anisoylacétique* forme des cristaux jaunes fondant à 236-238°, solubles dans les alcalis avec une coloration rouge intense.

(1) Bülow et Hailer, *D. ch. G.*, t. **35**, p. 945 ; 1902.
(2) Auwers, *Ann. Chem.*, t. **364**, p. 147.

Analyse. — 0gr,1417 de subst. ont dégagé 15cc,6 N mesuré à 28° sous H_0 = 742mm,7. — D'où trouvé : N 0/0, 12.37. — Calculé : N 0/0, 12.24.

Paraméthoxyphényl-3-phényl-1-pyrazolone-5. — Cristaux jaunes fondant à 137-138°.

Analyse. — 0gr,1182 de subst. ont dégagé 11cc,1 N mesuré à 19° sous H_0 = 741mm,1. — D'où trouvé : N 0/0, 10.77. — Calculé : N 0/0, 10.52.

Paraméthoxyphényl-3-paranitrophényl-1-pyrazolone-5. — Cristaux bruns fondant à 204-205°.

Analyse. — 0gr,1963 de subst. ont dégagé 23cc,1 N mesuré à 20° sous H_0 = 741mm,1. — D'où trouvé : N 0/0, 13.11. — Calculé : N 0/0, 13.5 ·

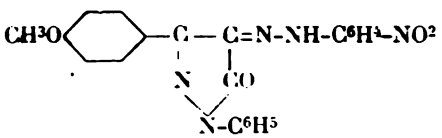
Isonitroso-4-paraméthoxyphényl-3-phényl-1-pyrazolone-5. — Après recristallisation dans l'acide acétique, elle forme des cristaux rouges fondant à 244°.

Analyse. — 0gr,1254 de subst. ont dégagé 16 cc. N mesuré à 78° sous H = 744mm,5. — D'où, trouvé : N 0/0, 14.37. — Calculé : N 0/0, 14.23.

Benzène-azo-4-paraméthoxyphényl-3-phényl-1-pyrazolone-5. — Cristaux rouges fondant à 177°.

Analyse. — 0gr,1245 de subst. ont dégagé 16cc,8 N mesuré à 17° sous H_0 = 744mm,4. — D'où trouvé : N 0/0, 15.27. — Calculé : N 0/0, 15.13.

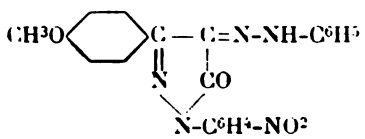
Paranitrobenzène-azo-4-paraméthoxyphényl-3-phényl-1-pyrazolone-5 :



Après recristallisation dans l'acide acétique elle forme de beaux cristaux violets fondant à 213-214°.

Analyse. — 0gr,1611 de subst. ont dégagé 24 cc. N mesuré à 19° sous H_0 = 741mm,6. — D'où trouvé : N 0/0, 16.77. — Calculé pour $C^{23}H^{17}O^4O^5$: N 0/0, 16.88.

Benzène-azo-4-paraméthoxyphényl-3-paranitrophényl-1-pyrazolone-5. — C'est l'isomère du précédent :



Après recristallisation dans la pyridine, on obtient des cristaux rouges fondant à 239°.

IV. — Dédoublement cétonique des éthers méthoxybenzoylacétiques.

Les éthers méthoxybenzoylacétiques sont facilement transformés en méthoxyacétophénones correspondantes quand on les fait bouillir avec 10 fois leur poids l'acide sulfurique étendu à 20 0/0, pendant une dizaine d'heures environ. L'huile est reprise par l'éther, la solution éthérée lavée à la soude étendue puis à l'eau, l'éther évaporé et le résidu distillé dans le vide :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOCH^3 + H^2O$$
$$= CO^2 + CH^4O + CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Le rendement atteint 60 0/0 de la théorie.

Orthométhoxyacétophénone. — C'est un liquide incolore bouillant à 125° sous 16 mm.

Elle a déjà été obtenue par ce procédé par Tahara (1) et plus récemment par Klages (2) en oxydant le carbinol correspondant ; il indique comme point d'ébullition 120-121° sous 13 mm.

Phénylhydrazone. — On trouve dans la littérature des indications discordantes à son sujet ; ainsi Tahara l'a décrit comme un composé instable fondant à 86°, tandis que d'après Klages elle constitue des tablettes incolores fondant à 114°. Nous avons pu confirmer cette dernière donnée ; les cristaux purifiés dans l'alcool, fondent bien à 114°, mais ils s'altèrent au contact de l'air en brunissant ; au contraire dans le vide ils sont parfaitement stables.

Analyse. — 0gr,1919 de subst. ont dégagé 19cc,8 N mesuré à 17° sous $H_0 = 752^{mm},8$. — D'où trouvé : N 0/0, 11.80. — Calculé pour $C^{15}H^{16}N^2O$: N 0/0, 11.67.

Semicarbazone. — La semicarbazone, après recristallisation dans l'alcool, fond à 182-183° (Klages indique 180-182°).

Métaméthoxyacétophénone. — C'est un liquide incolore bouillant à 127-128° sous 16-17 mm. Elle avait déjà été obtenue par Besthorn, Benghaf et Jaegle (3) en méthylant la méta-oxyacétophénone, et par Klages en oxydant le carbinol correspondant.

Semicarbazone. — Elle a été décrite par Klages comme fondant à 182-183°, nous avons trouvé 195-197°.

Analyse. — 0gr,1153 de subst. ont dégagé 20cc,6 N mesuré à 16° sous $H_0 = 736^{mm},6$. — D'où trouvé : N 0/0, 20.51. — Calculé pour $C^{10}H^{13}N^3O^2$: N 0/0, 20.29.

(1) Tahara, *D. ch. G.*, t. **25**, p. 1306 ; 1892.
(2) Klages, *D. ch. G.*, t. **36**, p. 3589 ; 1903.
(3) Besthorn, Benghaf et Jaegle, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 3042 ; 1894.

Paraméthoxyacétophénone. — C'est un liquide incolore bouillant à 138-139° sous 15 mm. qui par refroidissement se solidifie en une masse cristalline fondant à 36°. Elle a déjà été préparée par Gattermann, Ehrhardt et Maisch (1) en condensant l'anisol avec le chlorure d'acétyle et $AlCl^3$,

Semicarbazone. — Cristaux blancs, fondant à 197°.

Analyse. — 0gr,1070 de subst. ont dégagé 18cc,8 N mesuré à 14° sous H_0 = 745 mm. — D'où trouvé : N 0/0, 20.52. — Calculé : N 0/0, 20.29.

Ce composé a été préparé depuis par Scholtz et Meyer (2) qui ont indiqué un point de fusion identique (198°).

N° 10. — Réactions colorées de divers corps à fonction aminée en présence d'acides minéraux et de bichromate de potassium, par Henri AGULHON et Pierre THOMAS.

Dans un précédent travail (3), l'un de nous a montré que la coloration verte obtenue par réduction du bichromate de potassium en présence d'acide sulfurique en excès, à l'ébullition, est une réaction très générale donnée par la plupart des composés organiques.

En même temps, il a observé que si l'on remplace l'acide sulfurique par l'acide nitrique, le réactif devient spécifique de certains groupements facilement oxydables. Si la réaction se fait à froid, la spécificité augmente encore; la coloration bleu violet obtenue caractérise alors presque uniquement les fonctions alcool et aldéhyde.

Nous avons cherché si, par l'emploi de températures convenables, les réactifs bichromate-sulfurique et bichromate-nitrique ne permettraient pas de distinguer certains groupements ou certaines fonctions. Nous avons commencé ce travail par l'étude des corps à fonction aminée, qui nous intéressaient particulièrement au point de vue biologique.

Les corps étudiés sont : les principales amines grasses et aromatiques et les acides aminés correspondants, ainsi que de nombreux dérivés de ceux-ci; le pyrrol et l'acide pyrrolidine-carbonique, la pyridine, la pipéridine. Nous avons également examiné certaines amines à fonction phénolique, et enfin des corps comme les bases puriques, l'urée, la guanidine et leurs dérivés.

(1) Gattermann, Ehrhardt et Maisch, *D. ch. G.*, t. 23, p. 1199; 1890.
(2) Scholtz et Meyer, *D. ch. G.*, t. 43, p. 1861 ; 1910.
(3) *Bull.* (4), t. 9, p. 881.

Voyons maintenant quels sont les résultats obtenus.

1° *Bichromate sulfurique.* — Le réactif bichromate-sulfurique est préparé en ajoutant à 3 cc. d'acide sulfurique pur, placés dans un tube à essai, 0cc,25 (5 gouttes) de solution de bichromate de potassium à 2 0/0. On introduit un cristal (de la grosseur d'un grain de chènevis) de la substance à essayer lorsqu'elle est solide, une goutte si elle est liquide, on mélange et on place pendant 5 minutes dans un bain d'eau en ébullition.

Dans ces conditions, on n'obtient aucun changement de coloration avec les corps suivants :

Méthylamine.	Asparagine.
Diméthylamine.	Acide glutamique.
Triméthylamine.	Glutamine.
Éthylamine.	Adénine.
Éthylène-diamine.	Hypoxanthine.
Glycocolle.	Urée.
Sarcosine.	Acide parabanique.
Alanine.	Biuret.
Bétaïne.	Guanidine.
Acide aspartique.	Taurine.

Au contraire, la coloration passe au vert clair avec les composés ci-dessous :

Diéthylamine.	Proline.
Triéthylamine.	Cystine.
Amylamine normale.	Glucosamine.
Isoamylamine.	Guanine.
Tétraméthylène-diamine.	Xanthine.
Pentaméthylène-diamine.	Acide urique.
Anhydride du glycocolle.	Théobromine.
β-Alanine.	Caféine.
Butyrylalanine.	Acide dialurique.
Acide amino-N-valérique.	Alloxantine.
Acide amino-N-caproïque.	Allantoïne.
Leucine naturelle active.	Créatine.
Leucine synthétique racémique.	Créatinine.
Arginine.	Pyridine.
Histidine.	Pipéridine.
Lysine.	

Parmi les dérivés puriques et les uréides, l'acide urique, la théobromine, la caféine, l'acide dialurique, l'alloxantine donnent déjà à froid la coloration verte.

Les dérivés aromatiques fournissent tantôt une coloration vert olive, comme :

Phénylglycocolle.	Phényléthylamine.
Phénylalanine.	Benzoylglycocolle.
Tyrosine.	Benzoylalanine.
Phénylméthylamine.	Tryptophane.

tantôt une coloration brune, comme les dérivés oxyaminés suivants :

m-Aminophénol.	p-Oxyphénylméthylamine.
Benzoyltyrosine.	p-Oxyphényléthylamine.
Adrénaline.	

La benzoylphénylalanine, le pyrrol donnent aussi une coloration brune.

L'aniline donne à froid une teinte rouge, devenant brune lorsqu'on chauffe à 100° ; les toluidines ortho, méta et para se colorent en vert à froid ; à 100°, la couleur devient brun rouge, tirant au rouge groseille pour le dérivé ortho.

De cette première série d'observations, nous pouvons tirer quelques conclusions :

1° L'oxydabilité des corps aminés est fonction de l'exposant du carbone dans la molécule, quel que soit le nombre des groupements carbonés : dans la série des amines, alors que la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, l'éthylamine ne donnent pas la teinte verte, nous voyons apparaître celle-ci pour des corps tels que la diéthylamine, la triéthylamine, à quatre et six atomes de carbone ; les amylamines donnent la coloration à froid instantanément. De même, dans la série des acides aminés, le glycocolle et l'alanine ne donnent aucune coloration, tandis que l'anhydride du premier de ces corps, l'acide aminovalérique et ses homologues supérieurs présentent une réaction positive ;

2° La présence dans la molécule du groupement NH^2-CO^2H (en α) semble la stabiliser vis-à-vis de l'oxydation. En effet, les acides acétique et propionique donnent une teinte verte dans les conditions expérimentales employées, tandis que le glycocolle et l'alanine correspondants ne réagissent pas ;

3° La présence d'un radical benzénique se caractérise par l'apparition d'une teinte vert olive ou brune.

Au point de vue pratique, cette réaction pourra permettre de distinguer les acides aminés de faible poids moléculaire. Dans la série des bases puriques, elle établit une distinction en plusieurs

groupes. Nous reviendrons sur ce sujet après avoir étudié l'action du réactif bichromate-nitrique.

2° *Bichromate nitrique.* — Le réactif se prépare, comme l'a indiqué antérieurement l'un de nous (1), en dissolvant 0gr,5 de bichromate de potassium dans 100 cc. d'acide nitrique pur à 36° B (2); on en prend 3 cc. pour chaque essai.

A froid, aucun des corps étudiés ne donne le bleuissement, sauf la glucosamine, ce qui était à prévoir en raison de ses fonctions alcool et aldéhyde. En opérant à 100°, les corps suivants donnent une teinte verte après un chauffage de 5 minutes :

Isoamylamine.	p-Oxyphényléthylamine.
Tyrosine.	Cystine.
Benzoyltyrosine.	Acide dialurique.
Di-iodotyrosine.	Alloxantine.
p-Oxyphénylméthylamine.	

L'acide hippurique et la sarcosine produisent également le verdissement, mais avec plus de lenteur; il en est de même de la phényléthylamine, tandis que la phénylméthylamine est sans action. Par refroidissement, la coloration bleue apparaît plus ou moins vite.

Le pyrrol donne la même coloration brune qu'avec le bichromate-sulfurique.

Le m-aminophénol, très attaquable comme tous les phénols non protégés par un groupement NH^2-COOH, donne à froid une coloration rouge brun ; l'adrénaline donne la même coloration à 100°. Les phénols fournissent, en effet, à froid, avec le réactif nitrique, des couleurs très vives, rouge brun dans le cas des phénols ordinaires et des diphénols ortho et méta, verte dans le cas des diphénols para. L'aniline, les trois toluidines, nous ont donné des colorations variables, suivant la quantité de substance.

La différence d'oxydabilité entre les deux amylamines est à noter : elle permet de distinguer le dérivé iso plus attaquable, et semble indiquer une fragilité plus grande des corps à chaîne ramifiée.

Nous confirmons, à l'occasion de cette série d'expériences avec le réactif nitrique, un certain nombre d'observations que nous avons pu faire avec le réactif sulfurique. En effet, si au lieu de

(1) *Loc. cit.*

(2) Ce sont les proportions qui paraissent les plus favorables, le bleuissement étant beaucoup moins net et peu visible avec une concentration moindre en bichromate.

nous adresser à la série des acides aminés, nous nous adressons à celle des acides ordinaires, nous voyons que la réaction avec le bichromate nitrique n'est donnée qu'à partir des termes en C^5; les acides valérique et caproïque fournissent la coloration verte à chaud, alors que les acides acétique, propionique, butyrique et isobutyrique sont sans action; l'isoamylamine donne aussi, comme nous venons de le voir, une réaction positive. D'autre part, la leucine naturelle et la leucine à chaîne linéaire qui correspondent aux acides caproïque et isocaproïque ne donnent rien; nous retrouvons donc l'influence protectrice du groupement NH^2-COOH (aminé en α) (1).

L'acide dialurique et l'alloxantine fournissent, à l'encontre des autres corps du même groupe, et grâce à la fonction alcoolique qu'ils renferment, une réaction positive avec le bichromate-nitrique; nous pouvons donc, en nous servant des deux réactifs, à froid et à chaud, grouper les principaux uréides et corps puriques dans le tableau suivant :

	Bichromate sulfurique.		Bichromate nitrique.	
	A froid.	A 100°.	A froid.	A 100°.
Adénine, hypoxanthine, ac. parabanique	0	0	0	0
Xanthine, guanine, allantoïne	0	+	0	0
Ac. urique, théobromine, caféine, alloxane	+	+	0	0
Ac. dialurique, alloxantine	+	+	0	+

Il nous a paru que ces réactions peuvent rendre des services dans beaucoup de cas, notamment au début d'une recherche, et pour l'analyse immédiate. Elles permettent également de contrôler la pureté des produits étudiés. Nous avons l'intention de les étendre à d'autres séries de corps.

N° 11. — Procédé d'extraction et de dosage des alcaloïdes dans les sirops et divers liquides sucrés; par M. E. KOHN-ABREST.

(24.12.1911).

J'ai constaté que lorsqu'on agite une solution hydro-alcoolique de sucre avec du carbonate de potasse, ce sel en déshydratant

(1) Cette influence se fait également sentir sur la tyrosine et ses dérivés, qui ne réagissent qu'à chaud et donnent seulement du vert, passant au bleu par refroidissement, au lieu des couleurs brunes intenses qui se produisent avec les phénols et les amines aromatiques.

l'alcool entraîne la précipitation du sucre qui reste englobé dans le carbonate de potasse ; l'alcool comme on le sait, est insoluble dans les solutions aqueuses très concentrées de ce sel, il se sépare et remonte à la surface (1).

Il m'a paru intéressant d'utiliser cette propriété du carbonate de potasse pour l'extraction et le dosage des alcaloïdes contenus dans des sirops ou potions sucrées. La prise d'essai du liquide est additionnée de quatre fois son volume d'alcool absolu et d'environ son poids de carbonate de potasse solide. On agite énergiquement le mélange à plusieurs reprises, en délayant autant que possible le carbonate dans le liquide. On abandonne ensuite au repos pendant douze heures environ. — Le sucre se trouve au bout de ce temps complètement incorporé dans la masse légèrement pâteuse du carbonate de potasse. L'alcool qui surnage renferme en dissolution la totalité de l'alcaloïde à l'état de base libre.

Lorsqu'il s'agit de liquides sucrés de densité faible ($d=1.15$ à 1.20 environ), toute trace de sucre a disparu de l'alcool. — Avec des sirops plus concentrés ($d=1.13$), il est préférable pour faciliter le départ complet du sucre d'employer pour l'essai de l'alcool à 95° au lieu d'alcool absolu. — On devra donc évaluer la densité du liquide avant toute opération.

On décante l'alcool, on le filtre et on le distille ; le résidu généralement très faible obtenu est repris par un peu d'alcool absolu, on filtre, on évapore de nouveau, le résidu est repris à son tour par 10 à 15 cc. de chloroforme bouillant. On évapore la solution chloroformique filtrée. Le résidu final est transformé en sel par dissolution dans de l'acide chlorhydrique ; on évapore à sec la solution, et on abandonne le chlorhydrate obtenu à la cristallisation.

On obtient ainsi des chlorhydrates d'alcaloïdes sensiblement purs et correspondant à la totalité de l'alcaloïde contenu primitivement dans le liquide sucré.

J'ai appliqué avec succès ce procédé à l'extraction de la *morphine* qui, par les procédés généralement employés, donne des résultats peu satisfaisants.

Les essais faits à ce sujet ont porté sur des portions sucrées

(1) J. Ogier a utilisé cette propriété de l'alcool d'être insoluble dans les solutions aqueuses de carbonate de potasse, pour sa séparation et son dosage dans les liquides alcooliques. (Ogier, *Traité de chimie toxicologique*, p. 211.)

qui renfermaient 0gr,015, 0gr,160, 0gr,200 0/0 (1) de chlorhydrate de morphine.

Voici les détails d'une expérience :

20 gr. d'un sirop de densité 1.1500 ont été additionnés de 0gr,040 de chlorhydrate de morphine, de 70 cc. d'alcool absolu, et de 25 gr. de carbonate de potasse, le tout introduit dans un tube à essais bouché par du liège; après agitation et repos d'une nuit, le résidu laissé par l'alcool est de : 0gr,1500.

Après les purifications indiquées ci-dessus, on retrouve un résidu cristallisé de chlorhydrate de morphine de 0gr,0400, lequel, ainsi que le montre le dosage volumétrique par l'iodure de potassium, est constitué entièrement par du chlorhydrate de morphine.

Le procédé a encore été essayé avec des sirops renfermant divers alcaloïdes comme *codéine*, *quinine*, *strychine*, *atropine*, Il paraît donc s'appliquer à l'extraction des alcaloïdes généralement employés.

BIBLIOGRAPHIE

Explosions et explosifs. Phénomènes d'explosion; par E. **POZZI ESCOT**. — 1 volume de la collection *Les actualités chimiques et biologiques*, publiée sous la direction de M. E. Pozzi-Escot; 84 pages. — Librairie médicale et scientifique Jules Rousset. Paris 1912.

Dans ce petit ouvrage, l'auteur a cherché à vulgariser les notions fondamentales de la théorie des explosifs, puis il a examiné successivement, au point de vue de leur fabrication et de leur emploi, les poudres noires, les explosifs chloratés, les dynamites, les pyroxyles, l'acide picrique et les picrates, les explosifs Sprengel et diverses substances ne rentrant pas dans les catégories précédentes. Il n'a pas cru devoir étudier les mélanges gazeux détonants et, en particulier, le grisou. D'une manière générale, aussi bien dans la partie théorique que dans l'étude particulière des explosifs, le régime de combustion simple ou de déflagration et le régime d'explosion proprement dite ne sont pas clairement différenciés.

A. BINET.

(1) Je ferai remarquer que l'iodure de potassium ioduré ne détermine pas de précipité très appréciable dans un sirop dont la teneur en chlorhydrate de morphine est inférieure à 0,05 0/0.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Courbes de fusibilité des mélanges gazeux, combinaisons de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux avec l'alcool méthylique ; G. BAUME et **G. PAMFIL** (*C. R.*, t. **152**, p. 1095; 4.1911). — La plupart des mélanges CH^3OH-HCl sont incristallisables ; on a pu, toutefois, étudier ceux qui titrent entre 0 et 10 0/0, 35 et 55 0/0, 90 et 100 0/0 de HCl. Les résultats obtenus permettent de caractériser un maximum très net, corresp. à $CH^3OH + HCl$. L'étude des mélanges $CH^3OH - SO^2$ a permis de caractériser 2 comb. : $CH^3OH + SO^2$ et $2CH^3OH + SO^2$.

R. MARQUIS.

Courbes de fusibilité des mélanges gazeux : systèmes formés par l'anhydride carbonique et l'acide sulfhydrique avec l'alcool méthylique et l'oxyde de méthyle; G. BAUME et **F.-L. PERROT** (*C. R.*, t. **152**, p. 1763; 6.1911). — Les courbes de F des systèmes $(CH^3)^2O$-CO^2, CH^3OH-CO^2 et CH^3OH-H^2S ne présentent aucun maximum. Le système $(CH^3)^2O$-H^2S a donné un maximum à — 148°,5, corresp. à la combinaison $(CH^3)^2O + H^2S$.

R. MARQUIS.

Données historiques relatives à la force osmotique. Rectification de noms d'auteurs; A. ROSENSTIEHL (*C. R.*, t. **152**, p. 1305; 5.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 805.

Sur les phénomènes osmotiques dans les milieux non conducteurs; P. BARY (*C. R.*, t. **152**, p. 1766; 6.1911).

Sur le mode de dissolution des matières colloïdales ; P. BARY (*C. R.*, t. **152**, p. 1386; 5.1911). — Analysant le mode de dissolution d'un colloïde (caoutchouc) dans un solvant (C^6H^6), l'auteur arrive à cette conclusion que les sol. colloïdales sont formées par un liquide tenant en suspension des particules solides-liquides où l'attraction entre le liquide et le solide est équilibrée par la somme de la tension élastique du solide et de la tension superficielle. Cette constit. permet de comprendre les propriétés des solution colloïdales.

R. MARQUIS.

Pression osmotique des colloïdes; **J. DUCLAUX** et **Mme E. WOLLMANN** (*C. R.*, t. **152**, p. 1581; 6.1911). — Etudiant les sol. de nitrocellulose dans l'acétone à des concentrations variant dans de larges limites, les auteurs montrent que la pression osmotique de ces solutions ne varie pas proport. à leur concentration. Pour des concentrations variant de $0^{gr},116$ à $14^{gr},1$ pour 100 cc., le rapport $\frac{P}{c}$ qui devrait être constant si la P osmotique suivait les lois ordinaires, varie dans le rapport de 1 à 13. La formule de van der Waals, qui rend compte des écarts de compressibilité des gaz, ne s'applique pas au cas présent. R. MARQUIS.

Sur la décomposition de l'eau par la lumière ultra-violette; **A. TIAN** (*C. R.*, t. **152**, p. 1012; 4.1911). — L'auteur montre que sous l'action de l'ensemble des radiations émises par une lampe à vapeur de Hg en quartz, l'eau est déc. en H et H^2O^2, qui, en se déc. à son tour, donne de l'O. Au bout d'un temps suffisant, l'effet de la lumière est identique, quant aux gaz dégagés, à celui de l'électrolyse. R. MARQUIS.

La constitution de l'eau; **J. DUCLAUX** (*C. R.*, t. **152**, p. 1387; 5.1911).

Sur la décomposition de l'eau par les métaux; **M. KERNBAUM** (*C. R.*, t. **152**, p. 1668; 6.1911). — Quand on secoue la poudre de Zn avec H^2O en présence d'air, on obtient toujours, en plus de H qui se dégage, un peu de H^2O^2 (Traube). L'auteur a vérifié que H^2O^2 ne se produit pas en l'absence de O libre. Le mécanisme du phénomène peut être représenté par les équations suivantes : $Zn + H^2O = Zn + OH + H$; $Zn + (OH)^2 + H^2O + H = Zn(OH^3) + H^2O + H$; $H^2O + H^2 + O^2 = H^2O + H^2O^2$; $Zn + H^2O^2 = Zn(OH^2)$. R. MARQUIS.

Sur la production de l'ammoniaque et l'économie de l'azote de la tourbe; **H. WOLTERECK** (*C. R.*, t. **152**, p. 1245; 5.1911). — L'auteur a traité de la tourbe à 450°, d'abord avec de la vapeur d'eau seule, puis, lorsque la production de NH^3 a été terminée, il a traité le résidu avec un mélange d'air et de vapeur. Les résultats obtenus montrent que le traitement de la tourbe par la vapeur d'eau seule ne produit guère que le tiers de la quantité de NH^3 obtenue dans les mêmes conditions par le mélange de vapeur avec l'air. Il résulte aussi que la quantité de N perdu dans l'action de la

vapeur, correspond à peu près à celle de N recouvré sous forme de NH^3. R. MARQUIS.

Sur l'action de l'acide phosphorique sirupeux sur divers alliages obtenus au four électrique; M. WUNDER et B. JEANNERET (*C. R.*, t. **152**, p. 1770; 6.1911). — PO^4H^3 sirupeux (D = 1.75), chauffé en excès avec la poudre fine de certains métaux et alliages, les attaque et les dissout intégralement. On a chauffé vers 230° et opéré avec les corps suivants : Si, Zr, Tu, ferro-Si à 25,50 et 95 0/0 de Si, ferro-Ti à 5 et 30 0/0 de Ti, ferro-Zr, ferro-Va, silico-Mn, azoture de Ti (dég. gazeux, coloration bleue), alliage Fe-Si-Al à 23 0/0 Si, boro-Ni à 40 0/0 Bo, carborundum. Dans ces attaques, le C contenu dans les alliages reste en tout ou partie à l'état floconneux, les alliages de Si et Si lui-même donnent un ppté blanc gélatineux, insol. H^2O. Les liq. sirupeux obtenus sont sol. H^2O. R. MARQUIS.

Sur les variétés allotropiques et sur le point de fusion de l'arsenic; P. JOLIBOIS (*C. R.*, t. **152**, p. 1767; 6.1911). — L'étude thermique des différentes variétés d'As montre que As gris est stable à toutes T jusqu'à 850°, que As miroitant (identique à As ppté) est instable à toutes T et se transforme d'une manière irréversible en As gris aux environs de 280°. Le F de As gris est 850° ± 10°. R. MARQUIS.

Examen cristallographique de quelques siliciures, carbures et borures obtenus par M. Henri Moissan et ses élèves; A. de SCHULTEN (*C. R.*, t. **152**, p. 1107; 4.1911). — Voir l'original.

R. MARQUIS.

Les hydrates du fluorure de potassium; de FORCRAND (*C. R.*, t. **152**, p. 1073; 4.1911). — Indépendamment de l'hydrate à 2 Aq, connu depuis longtemps, on peut obtenir un hydrate à 4 Aq en évaporant rapidement à T < 20° une sol. saturée de KF. Cet hydrate f. à 19°,3, il n'est pas déliquescent. L'auteur a déterminé les chaleurs de dissolution suivantes : KF sol. anh. : + 4 Cal; KF + $2H^2O$ sol. : — 2^{Cal},14 ; KF + $4H^2O$ sol : — 6^{Cal},160 ; KF + 3.9 H^2O liq. : + 1^{Cal},06 ; KF + 5,76 H^2O : + 0^{Cal},375.

R. MARQUIS.

Sur les hydrates des fluorures de rubidium et de césium; de FORCRAND (*C. R.*, t. **152**, p. 1208; 5.1911). — La sol. tiède,

saturée de RbF, laisse déposer par refroidissement des aig. qui, séchées à la pression ordinaire, ont pour composition RbF + 1,5 H^2O et f. à 36° (chaleur de dissol. à 15° = — 0^{Cal},62). Séchées dans le vide, sur P^2O^5, elles s'effleurissent et donnent RbF + 1/3 H^2O (chaleur de dissol. à 15° = + 3^{Cal},76). Les 2 hydrates sont très hygroscopiques. Dans les mêmes conditions, CsF donne les hydrates CsF + 1,5H^2O (chaleur de dissol. à 15° = + 0^{Cal},99) et CsF + 2/3H^2O (chaleur de dissol. à 15° = + 4^{Cal},23). L'auteur compare les propr. de RbF, CsF et KF. R. MARQUIS.

Sur les fluorhydrates de fluorures alcalins; de FORCRAND (*C. R.*, t. **152**, p. 1556; 6.1911). — Les mesures effectuées ont donné les résultats suivants vers 15° :

	Chaleur de dissolution.	Chaleur de formation. MF sol. + HF gaz.	Chaleur de formation. MF sol. + HF sol.
	Cal	Cal	Cal
NaF.HF	— 6,2	+ 17,10	+ 8,3
KF.HF	— 5,98	+ 21,56	+ 12,76
RbF.HF	— 5,31	+ 22,58	+ 13,78
CsF.HF	— 3,73	+ 23,57	+ 14.77

Ces nombres suggèrent à l'auteur diverses considérations qu'on devra lire dans l'original. R. MARQUIS.

Examen cristallographique de quelques fluorures obtenus par M. Henri Moissan et ses élèves; A. de SCHULTEN (*C. R.*, t. **152**, p. 1261 ; 5.1911). — Voir l'original.

Détermination des constantes cristallographiques de quelques apatites artificielles; A. de SCHULTEN (*C. R.*, t. **152**, p. 1404; 5.1911). — Voir l'original.

Sur la préparation de l'émail noir des poteries grecques par l'oxyde ferroso-ferrique naturel; L. FRANCHET (*C. R.*, t. **152**, p. 1097; 4.1911). — L'auteur a reproduit cet émail au moyen de la magnétite en employant les proportions suivantes, fondant : sable quartzeux : 55, CO^3Na^2 : 45; émail : fondant : 50, magnétite : 50, et cuisant en feu oxydant. R. MARQUIS.

Sur les gaz contenus dans les aciers; G. CHARPY et S. BONNEROT (*C. R.*, t. **152**, p. 1247; 5.1911). — Les auteurs donnent quelques indications sur la technique à suivre pour l'extraction des gaz des aciers. Ils ont opéré en chauffant le métal dans le vide à

950°. Dans ces conditions, la vitesse du dégagement gazeux diminue assez rapidement pendant les premières heures de chauffage, puis beaucoup plus lentement et elle semble même tendre vers une limite. Cela conduirait à supposer que les gaz recueillis proviennent en partie d'une réaction qui se produirait progressivement et ne correspondent pas exclusivement à un dégagement de gaz dissous et occlus. Les auteurs décrivent quelques expériences qui paraissent confirmer cette manière de voir.

R. MARQUIS.

Sur les chromotellurates; **A. BERG** (*C. R.*, t. **152**, p. 1587; 6.1911). — Le *chromotellurate de K*, $4CrO^3.TeO^3.2K^2O$, se dépose par refroidissement ou évaporation d'une sol. contenant 1 mol. $Cr^2O^7K^2$, 2 mol. TeO^3 et 2 mol. CrO^3; croûtes crist. orangées, peu sol. H^2O froide, très lentement sol. H^2O bouillante. On a obtenu aussi le *sel d'Am* correspondant. En ce qui concerne la constit. de ces sels, l'auteur pense qu'ils dérivent du 1er anhydride $TeO(OH)^4$ de l'ac. tellurique normal $Te(OH)^6$ et qu'on doit les écrire $TeO(O.CrO^2.OK)^4$.

R. MARQUIS.

Sur la formule du carbure d'uranium; **P. LEBEAU** (*C. R.*, t. **152**, p. 955; 4.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 512.

Détermination du poids moléculaire de l'oxyde uraneux; **ŒCHSNER DE CONINCK** (*C. R.*, t. **152**, p. 1179; 5.1911). — La méthode employée a été la réduction de $VO^3.H^2O$ par H au rouge vif. $VO^3.H^2O$ a été prép. par calcination du nitrate d'uranyle et lavage du produit obtenu. La moyenne de cinq déterminations a conduit à $VO^2 = 270.66$.

R. MARQUIS.

Sur la présence de l'azoture de zinc dans les poudres de zinc et dans les zincs commerciaux; **C. MATIGNON** (*C. R.*, t. **152**, p. 1300; 5.1911). — L'auteur a rencontré Zn^3N^2 dans toutes les poudres de Zn commerciales, avec des teneurs variant de 0.14 à 0.42 0/0. Certains zincs en contiennent aussi, mais à des doses extrêmement faibles (30 à 40 mmg. de N pour 1 kg. de Zn). Les blancs de Zn n'en contiennent pas.

R. MARQUIS.

Action de l'oxychlorure de carbone sur les sulfures artificiels et naturels; **E. CHAUVENET** (*C. R.*, t. **152**, p. 1250; 5.1911).

— La réaction est $MS + COCl^2 = MCl^2 + COS$; les résultats obtenus sont les suivants :

Sulfure.	T de la réaction.	Combinaison formée.
Sb^2S^3	300°	$SbCl^3$
Bi^2S^3	350°	$BiCl^3$
BaS	400°	$BaCl^2$
ZnS	400°	$ZnCl^2$
CdS	400°	$CdCl^2$
CuS	450°	$CuCl^2$
HgS	350°	$HgCl^2$
PbS	350°	$PbCl^2$
FeS^2	350°	Fe^2Cl^6
MnS	450°	$MnCl^2$
NiS	450°	$NiCl^2$

Ce procédé d'attaque a été appliqué à l'analyse de la galène, de la blende, de la bournonite, du cinabre. R. MARQUIS.

Sur les combinaisons définies de l'arsenic et de l'étain ; **P. JOLIBOIS** et **E.-L. DUPUY** (*C. R.*, t. **152**, p. 1312 ; 5.1911). — On a chauffé à 650°, en tubes scellés, des poids connus d'As et de Sn. Les culots obtenus étaient polis et examinés au microscope après attaque par $FeCl^3$. Les résultats de cette étude conduisent à admettre 2 composés définis : l'un, AsSn, déjà connu, l'autre As^3Sn^4, en crist., $D_0 = 6.31$, attaqué par HCl, NO^3H, SO^4H^2, les lessives alcalines chaudes. R. MARQUIS.

Oxychlorures mercuriques ; **DRIOT** (*C. R.*, t. **152**, p. 958 ; 4.1911). — Par fusion de $HgCl^2$ avec HgO, l'auteur a obtenu des culots d'où il a pu isoler par attaque avec une sol. bouillante de $HgCl^2$ à 5 0/0, le composé $HgCl^2.2HgO$. D'autre part, il a saturé de HgO des sol. bouillantes de $HgCl^2$ à diverses concentrations. Il a obtenu ainsi les composés $HgCl^2.3HgO$, fines aig. dont la couleur varie du jaune au noir ; $HgCl^2.2HgO$, crist. noirs d'apparence rhomboédrique ; $2HgCl^2.HgO$, crist. blanc jaunâtre ; $HgCl^2.HgO$, poudre jaune amorphe. R. MARQUIS.

Sur les pyridinopentachloro-iridites ; **M. DELÉPINE** (*C. R.*, t. **152**, p. 1390 ; 5.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 710.

Sur les pyridinopentachloro-iridates ; **M. DELÉPINE** (*C. R.*, t. **152**, p. 1589 ; 6.1911). — *Voir* (*Bull.* (4), t. **9**, p. 774.

Sur quelques nouveaux dérivés complexes de l'iridium : iridotétrachloroxalates et tétrachloro-iridites ; A. DUFFOUR (*C. R.*, t. **152**, p. 1393 ; 5.1911). — Une sol. chaude de chloro-iridate disodique, additionnée d'oxalate de Na, devient verte, puis rouge, elle contient de l'*irido-tétrachloroxalate trisodique* $IrCl^4(C^2O^4)Na^3$, incrist. ; le *sel de K* corresp. crist. en prismes orthorhombiques rouge brun, dichroïques (1 Aq) ; le *sel d'Ag* est insol., marron clair ; l'*ac. iridotétrachloroxalique* forme des lamelles crist. à contour hexagonal allongé, dichroïques ; il est instable et se déc. facilement en $C^2O^4H^2$ et *ac. tétrachloro-irideux* $IrCl^4H$ (*sel de Ba* incrist.). R. MARQUIS.

Sur quelques nouveaux types d'acides iridoxaliques et d'iridoxalates complexes ; A. DUFFOUR (*C. R.*, t. **152**, p. 1591 ; 6.1911). — L'ac. iridoxalique $[Ir(C^2O^4)^3]H^3$, laissé à l'air en sol., brunit puis passe au vert émeraude foncé. La sol., additionnée de de 1 KOH pour 1 Ir, donne le *dihydrodioxalo-iridite* $[Ir(C^2O^4)^2(H^2O)^2]K.3H^2O$, crist. mal formés, peu sol., biréfringents et très dichroïques (vert olive et bleu foncé). Ce sel, additionné de 1 mol. KOH, devient orangé ; la sol. laisse déposer l'*hydrohydroxy-dioxalo-iridite* $[Ir(C^2O^4)^2(OH)(H^2O)]K^2.2H^2O$, crist. jaune orangé foncé tirant sur le rouge, peu sol., biréfringents et dichroïques (jaune pâle et orangé rouge) ; l'*acide* corresp. est en crist. monocliniques (5 Aq) orangés, assez stables à l'air ; on a obtenu aussi le *sel acide* $[Ir(C^2O^4)^2(OH)(H^2O)]KH.H^2O$, en aig. prismatiques jaunes, dichroïques ; ce sel acide est isomère du dihydrodioxalo-iridite à partir duquel il peut se former spontanément.

R. MARQUIS.

Sur une méthode de mesure du degré de viciation d'une atmosphère confinée ; H. HENRIET et **M. BOUYSSY** (*C. R.*, t. **152**, p. 1180 ; 5.1911). — La méthode consiste à recueillir par condensation un certain volume de vapeur d'eau dans l'atmosphère étudiée, à mesurer le volume d'air corresp. et à doser dans l'eau recueillie les matières réductrices. Voir dans l'original les détails et les chiffres obtenus. R. MARQUIS.

Détermination de la proportion de soufre sublimé dans un mélange de différents soufres ; TAUVEL et **GRIFFET** (*C. R.*, t. **152**, p. 1182 ; 5.1911). — Voir l'original.

Action du chlorure de thionyle en présence d'une base tertiaire sur quelques éthers d'acides-alcools ; G. DARZENS (*C. R.*, t. **152**, p. 1601 ; 6.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. **492**.

Synthèses d'alcools secondaires α-cétoniques ; D. GAUTHIER (*C. R.*, t. **152**, p. 1100; 4.1911). — Les alcools cétoniques suivants ont été obtenus par condensation d'un α-oxynitrile avec un organo-magnésien. — *Oxy-2-pentanone-3*, liq., $Eb_{20} = 63°$, réduisant la liqueur cupropotassique et le nitrate d'Ag ammoniacal ; *semicarbazone*, F. 201°. Par condensation avec C^2H^5MgBr, cette oxycétone fournit le glycol $CH^3.CHOH.C(OH)(C^2H^5)^2$, $Eb_{17} = 105°$; par condensation avec CNH, elle donne le glycol-nitrile $CH^3.CHOH.C(OH)(C^2H^5)(CN)$, $Eb_{20} = 130°$. — *Méthyl-2-oxy-3-hexanone-4*, liq., $Eb_{45} = 85°$; *semicarbazone*, F. 90°. — *Diméthyl-2.5-oxy-3-hexanone-4* (isobutyroïne), $Eb_{26} = 83°$. R. MARQUIS.

Synthèses d'alcools tertiaires α-cétoniques ; D. GAUTHIER (*C. R.*, t. **152**, p. 1259 ; 5.1911). — *Méthyl-2-oxy-2-butanone-3* (cyanhydrine de l'acétone + CH^3MgI), liq. incolore à odeur de menthe sauvage, $Eb_{730} = 79°$, donnant la réaction de Legal ; *semicarbazone*, F. 180°. — *Méthyl-2-oxy-2-pentanone-3*, $Eb_{725} = 96\text{-}98°$. — *Méthyl-3-oxy-3-pentanone-2*, $Eb_{729} = 94°$.

R. MARQUIS.

Nouvelle méthode d'éthérification des alcools par les hydracides ; G. DARZENS (*C. R.*, t. **152**, p. 1314 ; 5.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 492.

Sur l'aldéhyde tétrolique (butine-2-al-1) ; P.-L. VIGUIER (*C. R.*, t. **152**, p. 1490 ; 5.1911). — L'*acétal tétrolique* (*Bull.* (4), t. **7**, p. 445), $Eb_{13} = 60\text{-}61°$, $Eb_{760} = 169\text{-}170°$, $D_{16} = 0{,}902$, $n_D^{16} = 1.427$, a été hydrolysé par une sol. bouillante d'ac. oxalique à 10 0/0. L'*ald. tétrolique* est liq., d'odeur irritante, $Eb_{34} = 27\text{-}28°$, Eb. = 106°,5-107°, F. — 26°, $D_0 = 0.944$, $D_{17} = 0.9265$, $n_D^{17} = 1.4467$; elle s'oxyde à l'air en donnant l'ac. tétrolique crist. ; elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'Ag ammoniacal ; elle colore le réactif de Schiff ; KOH la détruit avec dégagement d'allylène ; elle forme une *comb. bisulfitique* crist., sol. H^2O ; *semicarbazone*, F. 158° ; *oxime*, aig. (C^6H^6), F. 108-109°, se transf. spontanément en α-méthylisoxazol ; *hydrazone*, liq. $Eb_{15} = 63\text{-}65°$, $d_{18.5} = 0.9768$, $n_D^{18.5} = 1{,}53$, se transformant sous l'action de KOH en méthyl-5-pyrazol ; *azine*, aig. jaunes, F. 123-124°.

R. MARQUIS.

Action des alcalis sur les chloraloses ; M. HANRIOT et A. KLING (*C. R.*, t. **152**, p. 1398 ; 5.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, 705.

Action de l'ammoniaque sur les chloraloses; **M. HANRIOT** et **A. KLING** (*C. R.*, t. **152**, p. 1896; 6.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 705.

Sur le glucodécose et la glucodécite (α); **L.-H. PHILIPPE** (*C. R.*, t. **152**, p. 1774; 6.1911). — La réduction de l'ac. α-glucodéconique fournit le *glucodécose* α, aig. (eau ou alcool dilué), F. mal vers 210°, presque insol. alcool à 95 0/0 et alcool méthylique bouillants, sol. à 0,5 0/0 dans l'alcool à 85° bouillant, sol. à 22 0/0 dans H^2O à 20°, $[\alpha]_D^{20} = +50°,4$ en sol. à 10 0/0 après 24 h. ou après ébull., $[\alpha]_D$ initial $= +37°$; *hydrate* (1 Aq), lamelles hexagonales; pouvoir réducteur : 76 0/0 environ de celui du glucose; *phénylhydrazone*, aig. prismatiques incolores, F. 228-229°; *osazone*, aig. jaunes, F. 278°. *Glucodécite* (α), aig. prismatiques, F. 222°, volatiles à cette T, très peu sol. alcool bouillant, sol. à 20 0/0 dans H^2O à 100°, à 0,4 0/0 à T ordinaire; $[\alpha]_D^{18} = +1°,2$; *acétine*, lamelles rectangulaires, F. 149-150°, peu sol. alcool froid, sol. $CHCl^3$, $[\alpha]_D = +16°$ (sol. chloroformique à 5 0/0).

R. MARQUIS.

Sur quelques dérivés éthylés de l'acétone; **E. ZERNER** (*C. R.*, t. **152**, p. 1599; 6.1911). — La dipropylcétone, traitée par $NaNH^2$, puis C^2H^5I, fournit la *triéthylacétone*, $Eb_{744} = 174°,5$-$175°,5$. En continuant l'éthylation, on obtient la tétra-éthyl-, puis la *penta-éthylacétone*, $Eb_{761,2} = 237°,5$-$238°,5$ et l'*hexa-éthylacétone*, $Eb_{759} = 274$-$275°$, F. 44°. Cette dernière cétone n'est pas scindée par $NaNH^2$.

R. MARQUIS.

Préparation catalytique, par voie humide, des éthers-sels issus des acides forméniques; **J.-B. SENDERENS** et **J. ABOULENC** (*C. R.*, t. **152**, p. 1671; 6.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 696.

Éthérification catalytique des alcools par les acides forméniques : cas de l'acide formique; **P. SABATIER** et **A. MAILHE** (*C. R.*, t. **152**, p. 1044; 4.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 420.

Sur la décomposition catalytique de l'acide formique; **P. SABATIER** et **A. MAILHE** (*C. R.*, t. **152**, p. 1212; 5.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 419.

Action de l'isobutylamine et de la diisobutylamine sur l'acide α-bromobutyrique; **J. NIVIÈRE** (*C. R.*, t. **152**, p. 1673; 6.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 501.

Sur l'oxydation des acides gras supérieurs à fonction acétylénique; A. ARNAUD et **V. HASENFRATZ** (*C. R.*, t. **152**, p. **1603**; **6.1911**). — L'oxydation manganique de l'ac. stéarolique donne les ac. pélargonique, caprylique, subérique et azélaïque. L'oxydation de l'ac. tartrique donne les ac. undécylique, laurique, glutarique et adipique. En rapprochant ces résultats de ceux que fournit l'oxydation nitrique, on voit que celle-ci coupe la chaîne entre les 2 CO des ac. dicétoniques (stéaroxylique et taroxylique) qui représentent le 1er stade d'oxydation des ac. acétyléniques, tandis que le permanganate brise cette chaîne en 3 fragments, l'un des CO s'éliminant à l'état de CO^2. R. MARQUIS.

Sur le dibenzoyl-2.6-diméthyl-2.6-heptane et l'acide α.α'-tétraméthylpimélique; A. HALLER et **E. BAUER** (*C. R.*, t. **152**, p. **1638**; 6.1911). — Cette note traite de la synthèse des acides bibasiques α.α'-tétralcoylés par scission au moyen de $NaNH^2$ des dicétones de la forme $C^6H^5.CO.C(R.R').(CH^2)^n.C(R.R').CO.C^6H^5$. Celles-ci peuvent être obtenues en traitant les cétones $(R.R')CH.CO.C^6H^5$ par $NaNH^2$, puis par un dibromure ou un chlorobromure méthylénique $Br(CH^2)^nBr$. Les essais ont porté sur la phénylisopropylcétone sodée. Celle-ci ne réagit ni avec le bromure ni avec le chlorobromure d'éthylène. Avec le bromure de triméthylène, elle fournit le *dibenzoyl-2.6-diméthyl-2.6-heptane*, aig. légères (éther de pétrole), F. 48-49°, très sol. éther et C^6H^6, moins sol. alcool et éther de pétrole; *dioxime*, houppes crist., F. 223-224°. Dédoublée par $NaNH^2$, cette dicétone donne la *diamide α.α'-tétraméthylpimélique*, aig. blanches, F. 191-192°, insol. éther et éther de pétrole, peu sol. C^6H^6 et alcool froids, sol. à chaud alcool et eau; l'*acide* corresp. f. à 168-169°. Par action du chlorobromure de triméthylène sur la phénylisopropylcétone sodée, on obtient le *benzoyl-2-méthyl-2-chloro-5-pentane*, liq., $Eb_{11} = 165°$.

R. MARQUIS.

Mode de formation du chloro-éthoxyacétate d'éthyle. Emploi de cet éther dans la synthèse des acides-alcools α; E.-E. BLAISE et **L. PICARD** (*C. R.*, t. **152**, p. 960; 4.1911). — Les auteurs, ayant cherché à prép. le chlorure de diéthoxyacétyle par action de $SOCl^2$ sur l'acide, ont obtenu un isomère de ce chlorure : le chloro-éthoxyacétate d'éthyle, $Eb_{10} = 79-81°$, qui a pu être reproduit par action de $SOCl^2$ sur l'alcoolate de glyoxylate d'éthyle. Par condensation de ce chloro-éthoxyacétate d'éthyle avec $ZnIC^3H^7$, on a obtenu l'α-éthoxyvalérate d'éthyle. *Ac. α-éthoxyvalérique*,

$Eb_{11} = 114°$; *amide*, F. 91°; *anilide*, F. 68°; *p-toluidide*, $Eb_{11} = 184°$; *sel de Ca*, 2 Aq. R. MARQUIS.

Action des rayons ultra-violets sur l'acide lactique ; M. LANDAU (*C. R.*, t. **152**, p. 1308 ; 5.1911). — Soumis à l'action des rayons ultra-violets, l'ac. lactique, soit pur, soit en sol., soit en présence de nitrate d'Ur, dégage des gaz formés surtout de CO^2 (88 à 90 0/0) et de CO. Le produit contient de l'alcool éthylique et des traces d'ac. pyruvique ainsi qu'une petite quantité d'un corps de nature aldéhydique. R. MARQUIS.

Condensation de l'éther β.β-diméthylglycidique avec l'éther bromacétique ; G. DARZENS et **J. SÉJOURNÉ** (*C. R.*, t. **152**, p. 1105 ; 4.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 330.

Phosphates d'uranyle et d'amines ; L. BARTHE (*C. R.*, t. **152**, p. 1396 ; 5.1911). — Une sol. de phosphate d'amine, additionnée d'acétate d'uranium, donne un ppté gélatineux de phosphate double $AmUO^2.HPO^4$. On a opéré avec la méthylamine, l'éthylamine, la triméthylamine. R. MARQUIS.

Sur l'action catalysante du sulfocyanate ferrique ; H. COLIN et **A. SÉNÉCHAL** (*C. R.*, t. **152**, p. 1586 ; 6.1911). — Les auteurs pensent que l'oxydation des phénols par le sulfocyanate ferrique en présence de H^2O^2 doit être rapportée à 2 causes : d'une part, la destruction du groupe SCN avec formation d'ac. persulfurique ; en second lieu, l'action catalytique propre de Fe. R. MARQUIS.

Recherches sur les dérivés du styrolène ; rectification de quelques erreurs expérimentales ; P. LEMOULT (*C. R.*, t. **152**, p. 1492 ; 5.1911). — L'auteur rectifie les nombres donnés par Auwers, Roth et Eisenlohr (*Bull.* (4), t. **9**, p. 574) pour les chaleurs de combustion de dérivés du styrolène et montre que les nouveaux chiffres concordent avec les valeurs calculées au moyen de la formule qu'il a établie (voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 496).

R. MARQUIS.

Sur la nouvelle série de leucobases et colorants du diphényléthylène ; P. LEMOULT (*C. R.*, t. **152**, p. 962 ; 4.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 492, 594. — L'auteur avait observé que les composés du type (I) : $R.CH=C[C^6H^4N(CH^3)^2]^2$ sont des leucobases fournissant des colorants sous l'action oxydante de NO^2H, alors

que les composés du type (II) : $R.R'.C=C[C^6H^4N(CH^3)^2]^2$ n'ont pas cette propriété. A la suite d'une observation de MM. Wahl et Meyer (*Bull.* (4), t. **7**, p. 30) sur le corps $C^6H^{10}=C[C^6H^4N(CH^3)^2]^2$ qui donne une coloration bleue par PbO^2 ou le chloranile, l'auteur a poursuivi ses recherches. Il a préparé les dér. éthyléniques résultant de la condens. de la cétone de Michler avec les magnésiens corresp. aux iodures de propyle (F. du produit=47°,5) d'isopropyle (F. 89°), de butyle (F. 50°,5), d'isobutyle, de butyle sec. (F. 79°) et au bromure de cyclohexyle (F. 144°). Les corps obtenus ont été transformés en colorants par action de NO^2Na en sol. acide, et ceux-ci ont été essayés au point de vue tinctorial. Seuls les composés du type (I) ont fourni des colorants véritables.

R. MARQUIS.

Déshydratation des alcoyl- et benzylpseudobutylphénylcarbinols; **Mlle P. LUCAS** (*C. R.*, t. **152**, p. 1771; 6.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 164. Le carbure dérivé du méthylpseudobutylphénylcarbinol donne par oxydation chromique un mélange en quantités à peu près égales d'acétophénone et de triméthylacétophénone (*semicarbazone*, F. 159°), ce qui conduit à considérer ce carbure comme un mélange de phényl-2-diméthyl-3.3-butylène-1 et de phényl-1-diméthyl-2.2-cyclopropane. *Phénylpseudobutyléthylcarbinol* (triméthylacétophénone et C^2H^5Mgl), $Eb_{15}=115$-116°; il donne par déshydratation le *phényl-3-diméthyl-4.4-pentène-2*, $Eb_{12}=90$-95°. Le carbure dérivé du pseudobutylbenzylphénylcarbinol est le diphényl-1.2-diméthyl-3.3-butylène-1; il donne par oxydation de l'ac. benzoïque, de la triméthylacétophénone et un *corps* $C^{18}H^{20}O$, F. 131°, $Eb_{15}=195$-200°, ne donnant ni oxime, ni semicarbazone et qui se forme aussi par oxydation du pseudobutylbenzylphénylcarbinol lui-même. R. MARQUIS.

Sur une nouvelle méthode d'obtention des β-dicétones; **E. ANDRÉ** (*C. R.*, t. **152**, p. 1488; 5.1911). — Cette méthode consiste à hydrater par le procédé de Moureu et Lazennec (*Bull.* (3), t. **35**, p. 1179, 1190) les combinaisons formées par les cétones acétyléniques avec les amines (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 41).

R. MARQUIS.

Action des chlorures d'acides, des anhydrides d'acides et des cétones sur le dérivé monosodé du cyanure de benzyle; **F. BODROUX** (*C. R.*, t. **152**, p. 1594; 6.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 726,758.

Sur le dérivé magnésien du fluoréne ; V. GRIGNARD et Ch. COURTOT (*C. R.*, t. **152**, p. 1493 ; 5.1911). — Voir (*Bull.* (4), t. **9**, p. 333.

Action du chlorure de méthylène sur le p.p-ditolylméthane ; J. LAVAUX (*C. R.*, t. **152**, p. 1400 ; 5.1911). — Le p.p-ditolylméthane a été prép. par condens. du toluène avec le trioxyméthylène sous l'influence de SO^4H^2 en sol. acétique ; il f. à **28°**. La condensation avec CH^2Cl^2 en présence de $AlCl^3$ ne donne pas le diméthyl-2.7-anthracène attendu, mais un mélange d'isomères analogues à ceux que l'auteur a déjà rencontrés (*Bull.* (4), t. **9**, p. 791).

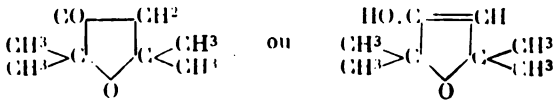
R. MARQUIS.

Bromuration de quelques composés hydroaromatiques ; F. BODROUX et N. TABOURY (*C. R.*, t. **152**, p. 1252 ; 5.1911). — Voy. *Bull.* (4), t. **9**, p. 595.

Sur l'hydrogénation du limonéne ; G. VAVON (*C. R.*, t. **152**, p. 1675 ; 6.1911). — L'hydrogénation du limonène par H en présence de noir de Pt (*Bull.* (4), t. **7**, p. 750) se fait en 2 phases. La 1re fournit le *dihydrure* $C^{10}H^{18}$, Eb. = 175-177°, $n_D^{18} = 1.4563$. $D_4^{18} = 0.8246$; *dibromure* $C^{10}H^{18}Br^2$, $Eb_{16} = 136\text{-}140°$, $n_D^{21} = 1.5236$; $D_4^{21} = 1.459$; *nitrosochlorure*, F. 95-96°, $[\alpha]_{578} = +344°$, $[\alpha]_{436} = +724°$.

R. MARQUIS.

Isomérisation catalytique de la pinacone acétylénique. Synthèse du tétraméthylcétohydrofurfurane ; G. DUPONT (*C. R.*, t. **152**, p. 1486 ; 5.1911). — La pinacone acétylénique $(CH^3)^2C(OH).C{\equiv}C.C(OH)(CH^3)^2$, étant traitée par une solution chaude de SO^4Hg, se transforme en *tétraméthylcétotétrahydrofurfurane*, liq. à odeur de camphre, légèrement sol. H^2O, F. — 20°,5,



Eb = 149°, $D_{18} = 0.9251$, $n_D^{18} = 1.4198$. Ce corps, traité par CH^3MgBr, fournit un *alcool*, F. 77°, identique à celui obtenu par Bouveault et Locquin ; traité par $C^2Mg^2Br^2$, il forme un *glycol*, F. 97-98°. Avec SO^4H^2, il forme un *sulfate neutre* $SO^4(C^8H^{13}O)^2$, F. 67-70°, déc. par H^2O. Il forme, sous l'action de KOH sèche, un *dér. potassé* $C^8H^{13}O^2K$, qui, traité par C^2H^5Br, fournit un *éther-oxyde* $C^8H^{13}O.O.C^2H^5$, Eb. = 157-159°, $D_{18} = 0.8878$, $n_D = 1.4237$.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 DÉCEMBRE 1911.

Présidence de M. BÉHAL, *président.*

SÉANCE EXTRAORDINAIRE.

Le budget prévisionnel de 1912 est mis aux voix et approuvé.

SÉANCE ORDINAIRE

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. R. CORNUBERT, ingénieur-chimiste, 6, rue Chomel, à Paris.

M. BOUVET, licencié ès-sciences, 3, rue Casimir-Delavigne, à Paris.

M. LUCE, pharmacien de 1re classe, 24, rue Campo-Formio, à Paris.

Est nommé membre non-résident :

M. J. von DEN SPEK, 10 *bis*, Nicolaas Beetsstraat, à Utrecht (Hollande).

Sont proposés pour être membres non-résidents :

M. BRUSTIER, pharmacien de 1re classe, à Toulouse (Haute-Garonne), présenté par MM. SABATIER et ALOY.

M. A. JOUNIAUX, préparateur à la Faculté des Sciences, 103, rue Barthélemy Delespaul, à Lille (Nord), présenté par MM. PÉLABON et PASCAL.

M. O. HŒNIGSCHMID, professeur à la deutsche technische Hochschule, à Prague (Bohême), présenté par MM. LEBEAU et BINET.

M. M. de Montmollin, assistant au Laboratoire de Chimie de l'Université, à Neuchâtel (Suisse), présenté par MM. Rivier et Bellenot.

M. J. Khouri, pharmacien-chimiste de l'Université de Paris, 4, rue de France, à Alexandrie (Egypte), présenté par MM. Béhal et Freundler.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le Bulletin annuel de l'Association générale des chimistes de l'Industrie textile.

La Vinerie, de E. Barbet.

Crioscopia degli estratti di carne, de T. Jona.

Ricerca di dipeptidi, de T. Jona.

Sui composti azotati contenuti nell'estratto di carne, de T. Jona.

Le chardon de Castilla, de F. P. Lavalle.

Contribution à l'étude des alliages de cobalt, de F. Ducelliez.

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert.

M. Lieben fait don à la Société de ses Collections des *Annales de Chimie et de Physique* et de ses travaux personnels. M. le Président lui adressera des remerciements au nom de la Société chimique.

M. Sommelet a déposé un pli cacheté (n° 112) à la date du 22 décembre 1911.

M. Béhal, à propos d'une communication de M. Wallach, sur la réduction de quelques alcools cycliques non saturés, rappelle qu'il a obtenu avec les terpinéols actifs ou inactifs, fusibles à 35°, le menthanol-8, par hydrogénation au moyen de la méthode de Sabatier et Senderens. Il a réussi à isoler un phényluréthane fondant à 95°.

M. Wallach, en réduisant à froid, au moyen du platine colloïdal et de l'hydrogène, les mêmes α-terpinéols actifs ou inactifs, a obtenu un menthanol donnant un phényluréthane fondant à 117-118°. En préparant le menthanol-8 au moyen du p-acétyl-hexahydrotoluène, M. Wallach a obtenu, à la fois le phényluréthane fondant à 95° et celui fondant à 117-118°.

On peut tirer de ces expériences les conclusions suivantes : Le terpinéol α, qu'il soit actif ou inactif, peut donner naissance à deux menthanols-8 stéréo-isomères. L'hydrogénation à froid, par le palladium et l'hydrogène, ne paraît fournir qu'un seul isomère. A chaud, par le procédé de Sabatier et Senderens, on obtient l'autre isomère.

Le p-acétylhexahydrotoluène qui peut exister sous deux formes stéréo-isomères, fournit un menthanol-8 constitué par le mélange des deux isomères.

M. Béhal communique les résultats de ses recherches sur la caractérisation et l'isolement des alcools tertiaires. Il a trouvé que les allophanates de ces alcools tertiaires, dont aucun, jusqu'ici n'est connu, sont des corps cristallisés, à point de fusion défini, très peu solubles dans le benzène et l'éther, cristallisant bien dans l'alcool bouillant. Ces allophanates sont décomposés par ébullition avec l'eau ; il y a dégagement d'acide carbonique, formation d'urée, et l'alcool tertiaire régénéré passe à la distillation. Les allophanates des alcools primaires et secondaires sont stables dans ces conditions.

M. Béhal a appliqué ce procédé aux alcools de la série terpénique qui, à part le linalol, qui ne paraît pas être un alcool, fournissent des allophanates bien cristallisés ; ceux-ci pourront servir pour la caractérisation de ces alcools ou pour leur isolement à l'état de pureté. M. Béhal a étudié par cette méthode un certain nombre d'essences.

M. Kohn-Abrest communique un procédé d'extraction et de dosage d'alcaloïdes, spécialement de morphine, dans les liquides sucrés et les sirops. Il suffit d'ajouter au liquide 4 fois son volume d'alcool et son poids de carbonate de potasse, d'agiter énergiquement, de laisser reposer quelques heures; le sucre est précipité et entraîné dans la masse pâteuse du carbonate de potasse ; l'alcaloïde libre reste entièrement dissous dans l'alcool ; on l'en sépare avec facilité par distillation de l'alcool et traitement du résidu par quelques centimètres cubes de chloroforme bouillant, etc.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1911.

Présidence de M. Godchot, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance du 18 juin est lu et adopté.

La parole est ensuite donnée aux auteurs de communications

MM. Godchot et Taboury ont soumis à l'hydrogénation, par le procédé de MM. Sabatier et Senderens en présence du nickel à 125°, la cyclopentanone. — Ils ont séparé après distillation fractionnée du produit brut de l'opération :

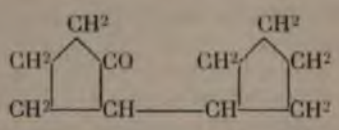
1° une petite quantité de cyclopentane (ébullition 50°) ;

2° du cyclopentanol (ébullition 138-139°) ;

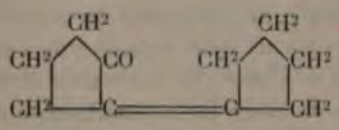
3° un liquide (40 0/0 de la cétone employée) bouillant à 115-117° sous 12 mm., fusible à -13° et possédant la formule brute $C^{10}H^{16}O$ d'après l'analyse et la détermination du poids moléculaire par cryoscopie. C'est une cétone dont l'oxime fond à 75° et la semicarbazone à 210°. Elle ne se combine pas au bisulfite.

Le cyclopentane et le cyclopentanol sont des produits normaux de l'hydrogénation.

Quant à la cétone $C^{10}H^{16}O$, elle provient de la soudure de deux molécules de cyclopentanone avec départ d'eau et formation d'une cétone non saturée qui a fixé ensuite de l'hydrogène pour donner $C^{10}H^{16}O$ dont la formule développée est la suivante :



Pour vérifier que cette cétone est bien l'α-cyclopentylcyclopentanone les auteurs se sont adressés à l'α-cyclopentylidène-cyclopentanone :



préparée par Wallach, qu'ils ont réduite par l'alcool absolu et le sodium et transformée en α-cyclopentylcyclopentanol — identique à l'alcool obtenu par réduction par l'alcool absolu et le sodium de la cétone $C^{10}H^{16}O$.

Ces deux alcools possèdent, en effet, le même point d'ébullition (125-126° sous 12 mm.) ; ils fondent à 20° et fournissent le même phényluréthane fusible à 88-89°. — Leur oxydation par l'acide azotique à chaud ou le permanganate de potassium à froid donne pour l'un et l'autre alcool de l'acide glutarique et de l'acide α-cyclopentylglutarique.

La cétone $C^{10}H^{16}O$ est bien une α-cyclopentylcyclopentanone.

Les auteurs continuent leurs recherches dans cette série.

M. J. Ville préconise, comme oxydant dans la recherche de l'indoxyle urinaire, l'emploi de l'acide aurique qui offre, sur les oxydants généralement employés, le grand avantage de n'oxyder qu'avec une extrême lenteur (1) le colorant bleu d'abord formé.

Additionnée de son volume d'acide chlorhydrique pur et de deux ou trois gouttes d'une solution au centième d'acide aurique dans de l'acide chlorhydrique pur à 10 ou 15 0/0, l'urine (10 à 15 cc.), si elle renferme des chromogènes indoxyliques, se colore rapidement en violet bleu ou en bleu pur (2). En agitant avec 2 ou 3 cc. de chloroforme, ce solvant, par le repos, se sépare plus ou moins fortement coloré en bleu, selon la quantité d'indoxyle contenue dans l'urine.

Au lieu de partir directement de l'acide aurique pour la préparation du réactif aurique, on peut pratiquement et plus simplement opérer de la manière suivante : on dissout 1 gramme de chlorure d'or dans 50 cc. d'eau distillée, on le transforme en aurate de potassium par addition d'un excès de potassse (15 cc. d'une solution normale de potasse) et à cette solution d'aurate, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique (15 cc.).

On a ainsi 80 cc. de réactif représentant une solution chlorhydrique à 1 0/0 environ d'acide aurique et qui convient très bien pour la recherche de l'indoxyle urinaire.

M. Leenhardt s'est proposé de déterminer avec précision les relations des divers hydrates du phosphate disodique entre eux et avec leur solution.

L'hydrate à 12 H^2O (hydrate ordinaire) fond, si l'on prend des précautions spéciales, d'une façon complète à 36°,6. Sans ces précautions, il se transforme à 35° en sel à 7H^2O et solution.

Le sel à 7H^2O se transforme en sel à 2H^2O à 49°,8. Son point de fusion vrai doit être aux environs de 54°, mais l'auteur n'a pu le déterminer exactement.

Enfin l'hydrate à 2H^2O se transforme lui-même, probablement, en sel anhydre vers 70°. La courbe de solubilité donnée par Mulder se compose donc en réalité de quatre courbes différentes (sel à 12H^2O, à 7H^2O, à 2H^2O et sel anhydre).

La préparation de ces divers hydrates est donc très simple,

(1) L'acide aurique partage cette propriété avec l'acide osmique proposé par A. Gürber (*Pharm. Ztg.*, t. 71, p. 752).

(2) Cette coloration est plus nette et plus apparente si l'on opère sur de l'urine préalablement déféquée à l'acétate basique de plomb suivant les indications de Maillard.

puisqu'il suffit de chauffer au-dessus du point de transformation un des hydrates pour avoir le suivant.

M. Leenhardt a déterminé à nouveau la chaleur de dissolution, qui est de $-11^c,15$ pour $PO^4Na^2H,7H^2O$ et $-0^c,65$ pour $PO^4Na^2H,2H^2O$.

Il compte reprendre la mesure des températures de transformation par la méthode des tensions de vapeur.

Enfin, M. Massol compare l'emploi, dans son laboratoire, de l'éther et du tétrachlorure de carbone, comme dissolvant des matières grasses en chimie analytique.

Le bureau est ensuite renouvelé de la manière suivante pour l'année 1912 :

Président : M. Godchot.
Vice-Présidents : M. Ballard et M. Fonzes-Diacon.
Secrétaire : M. Astruc.
Secrétaire-adjoint : M. Mestrezat.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1911.

Présidence de M. Aloy, *vice-président.*

M. Amouroux, continuant l'étude de la cyclohexylamine, a préparé le dérivé chloré de cette amine :

1° Par action du Cl sur l'amine en solution aqueuse ;

2° Par action de l'hypochlorite de Na sur une solution chlorhydrique du chlorhydrate de l'amine ;

3° Par la méthode de M. Tcherniak, distillation du chlorhydrate de la base avec 10 fois son poids de chlorure de chaux.

Le composé obtenu par ces 3 méthodes est un liquide jaune rougeâtre, d'une odeur suffocante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, décomposable sous l'action de la chaleur avec régénération du chlorhydrate.

Densité à 12°	1,2110
N_D^{12}	1,513
R_D mesuré	51,6
R_D calculé	51,4

Tous les hydrogénants de la chimie minérale, H^2S-KSH, HCl agissent sur ce corps pour lui céder de l'H et reformer le chlorhydrate de la base.

Le Na métallique réagit violemment sur ce corps en solution éthérée et donne un abondant précipité de NaCl et un corps visqueux, détonant violemment sous l'action de la chaleur et qui semble être l'azoïque.

Sur la constitution d'une fiche hygiénique pour les eaux potables.

M. Dané communique sous ce nom le tableau suivant qui permet, avec les seules données qu'il comporte, de suivre la variation des eaux d'alimentation et de les surveiller à des intervalles très rapprochés.

TABLEAU CONSTITUTIF DE LA FICHE HYGIÉNIQUE PROPOSÉE PAR DANÉ	POLLUTION OU INSALUBRITÉ
Hydrotimétrie, alcalinité en SO^4H^2, Nitrates. — Dosages facultatifs indiquant la richesse minérale.	Exagération de ces éléments. Turbidité, fluorescence.
Chloruration normale (moyenne des eaux des forages ou sources voisines du lieu). *Chloruration anormale* (origine probable urinaire), lorsqu'elle dépasse du double la précédente.	Chloruration anormale.
Nitrites directement recherchés sur l'eau sans réduction par solution alcoolique d'iridol acétisée (1). *Nitrites* directement recherchés sur l'eau sans réduction par les réactifs habituels, mais en présence d'un vase témoin contenant même quantité d'eau distillée et de réactifs.	Présence de nitrites.
Ammoniaque saline directement recherchée sur l'eau sans réduction par les réactifs habituels et en présence également d'un vase témoin.	Présence d'ammoniaque.
Matières organiques évaluées par MnO^4K et ébullition de dix minutes en présence de carbonate alcalin, puis sulfurique avant l'observation de la teinte qui doit *rester rose*, c'est-à-dire en excès.	Si on emploie du permangate pour une valeur en oxygène supérieure à 0,002 par litre.

TABLEAU CONSTITUTIF DE LA FICHE HYGIÉNIQUE PROPOSÉE PAR DANÉ	POLLUTION OU INSALUBRIVÉ
Numération des germes indoligènes (1) (ensemble coli-bacille, proteus, staphylocoques, etc.) (Epreuve biochimique) en distribuant à l'aide d'une pipette stérile dans des flacons stérilisés contenant une solution de peptone pancréatique de préférence et formule de M. Miquel des proportions de 1/2 cm³, 1 cm³, 2 cm³, 4 cm³ et quantités que l'on voudra. Culture de 12 heures à l'étuve à 37° (2) ou 2 à 3 jours à la température du laboratoire (jusqu'au trouble). Extraction de l'iridol produit par l'éther, puis caractérisation par une solution d'acide azoteux, ou mieux par une solution de paradiméthylaminobenzaldéhyde chlorhydrique.	Réact. avec 1/2 cc. = 2000 germes par litre. Eau très mauvaise. Réact. avec 1 cc. = 1000 par litre. Eau médiocre à surveiller. Réact. avec 2 cc. = 500 par litre. Eau passable. Réact. avec 4 cc. = 250 par litre. Eau bonne ou passable. Réact. sur quantités plus élevées. Eau bonne et très bonne.

Telles sont les données qui peuvent permettre des conclusions suffisamment nettes pour établir la salubrité d'une eau. Les opérations sont très faciles à effectuer par un laboratoire quelconque de bureau d'hygiène ou de pharmacie.

(1) Avancement des Sciences, Toulouse 1910. Dané.
(2) Il convient de ne pas attendre plus longtemps, sous l'influence d'autres germes que ceux cités pouvant ultérieurement désorganiser la peptone.

MM. Aloy et Rabaut, continuant leurs recherches sur les acides phénols et alcools et leurs dérivés aminés, ont réussi à préparer plusieurs de ces combinaisons en partant des cyanhydrines benzoylées des aldéhydes correspondantes. L'action à 110° en tubes scellés de l'acide chlorhydrique fumant donne suivant la durée de chauffe soit l'amide, soit l'acide.

Les dérivés aminés s'obtiennent ensuite par la méthode habituelle.

Le détail de ces expériences paraîtra ultérieurement dans le *Bulletin*.

MM. A. Mailhe et M. Murat, ont fait réagir directement un organo-magnésien sur l'oxychlorure de carbone, en solution toluénique. Au lieu d'obtenir l'alcool tertiaire, ils ont formé le chlorure acide correspondant, selon la réaction :

$$COCl^2 + RMgX = Mg\begin{matrix} X \\ Cl \end{matrix} + RCOCl$$

Le bromure de phényl-magnésium C^6H^5MgBr conduit au chlorure de benzoyle, C^6H^5COCl ; le chlorure de cyclohexylmagnésium fournit $C^6H^{11}COCl$, bouillant à 178°, caractérisé par son amide, et la formation d'acide hexahydrobenzoïque ; le bromure d'isobutylmagnésium fournit l'acide valérique, provenant de l'hydratation du chlorure de valéryle formé.

Ils ont alors cherché l'action des chlorures acides, en faisant tomber directement le magnésien sur le chlorure acide en solution toluénique ou éthérée. La réaction donne naissance à la cétone correspondante :

$$RCOCl + R'MgX = RCOR' + Mg\begin{matrix} X \\ Cl \end{matrix}$$

Le bromure de phénylmagnésium a fourni avec CH^3COCl l'acétophénone $C^6H^5COCH^3$. Le bromure d'amylmagnésium a donné avec le chlorure d'acétyle $C^6H^{11}COCH^3$, éb. 144°. Le chlorure d'isobutyryle sur l'iodure de méthylmagnésium a conduit à l'acétone $CH^3COCH(CH^3)^2$. Cette dernière réaction a été faite récemment par MM. Darzens et Rost (*C. R.*, 18 octobre 1911), en faisant réagir les organo-magnésiens sur les chlorures d'acides de la série cyclohexanique préparés si facilement par la méthode du chlorure de thionyle déjà décrite par M. Darzens. Leurs rendements atteignent jusqu'à 60 0/0 d'acétone. Notre travail était déjà fait au mois de juillet, mais ne l'ayant pas publié, nous laissons la priorité de cette réaction à MM. Darzens et Rost. D'ailleurs, nos rendements sont inférieurs à ceux obtenus par ces deux savants car nous n'avions refroidi notre chlorure acide qu'avec l'eau glacée.

Les éthers-sels peuvent conduire, eux aussi, à une formation de cétones, lorsqu'on verse sur eux les organo-magnésiens. Ainsi le bromure de phénylmagnésium, versé sur l'acétate d'éthyle en solution dans l'éther, fournit de l'acétophénone :

$$C^6H^5MgCl + CH^3COOC^2H^5 = Mg\begin{matrix} Cl \\ OC^2H^5 \end{matrix} + C^6H^5COCH^3$$

Néanmoins, dans ce cas, on retrouve une dose importante de l'alcool tertiaire.

MM. A. Mailhe et M. Murat ont essayé de dédoubler l'oxyde de phényle et les oxydes mixtes phénylique et alcoolique C^6H^5OR, en *présence du nickel et d'hydrogène*. Tous sont partiellement

détruits en phénol et carbure RH, ou bien en benzine et alcool, ou les produits de dédoublement de cet alcool :

$$C^6H^5OR + H^2 = C^6H^5OH + RH$$

$$C^6H^5OR + H^2 = C^6H^6 + ROH$$

C'est l'anisol qui est atteint le plus facilement et c'est l'oxyde de phényle qui résiste le mieux à l'action du nickel.

MM. A. Mailhe et M. Murat, ont préparé les dérivés halogénés des oxydes phényliques. Jusqu'à présent, on n'avait jamais pu obtenir de dérivé monohalogéné. L'action du chlore à froid sur l'oxyde de phényle conduit au dérivé monochloré $C^6H^5OC^6H^4Cl$, éb. 284°, dont le pouvoir réfringent mesuré est 58 et calculé 57,5.

L'action du brome donne de même le bromure d'oxyphényle $C^6H^5OC^6H^4Br$, éb. = 305 à 310°.

Les trois oxydes de crésyle conduisent aux dérivés monochlorés $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\OC^6H^3<\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\end{matrix}$ bouillant, celui d'ortho de 300 à 315° et le méta à 312°.

Sauf ce dernier qui paraît être unique, il est vraisemblable que chaque dérivé est formé de deux ou trois isomères de position. Nous avons préparé une grande quantité de ces corps pour déterminer exactement leur nature.

MM. P. Sabatier et A. Mailhe, appliquant leur méthode de préparation catalytique des amines par les oxydes métalliques, ont préparé : 1° par action du gaz ammoniac sur les alcools en présence de thorine : l'isopropylamine $CH^3.CHNH^2.CH^3$, la benzhydrylamine $(C^6H^5)^2CHNH^2$, l'ortho-méthyl-cyclohexylamine $C^6H^{10}<\begin{matrix}CH^3\\NH^2\end{matrix}$, la méta et la para, à partir des 3 méthylcyclohexanols correspondants ; 2° l'action de la cyclohexylamine sur divers alcools (méthylique, méthylcyclohexanols) a conduit aux amines mixtes correspondantes, $C^6H^{11}NHCH^3$, $C^6H^{11}NH.C^6H^{10}.CH^3$. Les auteurs ont préparé les chlorhydrates et les phénylurées correspondantes.

MM. P. Sabatier et A. Mailhe ont étudié la décomposition catalytique des éthers formiques en présence des différents oxydes métalliques.

La réaction fondamentale, indépendante du catalyseur (qu'il soit déshydratant ou déshydrogénant) est la suivante :

$$HCO\text{-}OR = CO + ROH$$

L'alcool peut être partiellement dédoublé en H^2O et carbure éthylénique. L'eau peut alors réagir sur l'éther formique pour le saponifier partiellement en libérant de l'acide formique qui, selon le catalyseur en présence, donne l'une des deux réactions :

$$HCO^2H = CO^2 + H^2$$

$$HCO^2H = CO + H^2O$$

ou les deux à la fois. L'oxyde de titane fournit exclusivement la seconde réaction.

Les autres oxydes (ZnO, MnO, ThO^2, Cr^2O^3, etc.) fournissent la première. Et l'on trouve, en effet, toujours dans les produits gazeux, une faible proportion de CO^2 et H^2. Mais l'oxyde de carbone domine dans tous les cas.

MM. P. Sabatier et A. Mailhe ont soumis les acides crotonique et pélargonique à la réduction par l'acide formique en présence de thorine. Ces acides sont réduits facilement à la manière des acides gras, en aldéhyde crotonique et pélargonique. La seconde est inconnue jusqu'ici.

Mais en même temps, ils ont obtenu un produit supérieur, formé par les acétones correspondantes, savoir l'acétone $(CH^3.CH{=}CH)^2CO$, de pouvoir réfringent mesuré 34, et calculé 33.7 — et la pélargone $(C^8H^{17})^2CO$, fondant nettement à 45°.

Enfin, l'action de l'hydrogène sulfuré sur le benzhydrol fournit le sulfure de benzhydryle $(C^6H^5)^2CHSH$, bouillant à 278° sous la pression ordinaire et à 185° sous 70 mm.

La section procède au renouvellement du bureau pour 1912.

Président : M. Aloy.
Vice-présidents : MM. Surre et Hérisson-Laparre.
Secrétaire général : M. Mailhe.
Secrétaire : M. Murat.
Trésorier : M. Baillaud.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 12. — Sur l'extraction des gaz du cuivre par réaction chimique et sur le dosage de l'oxygène, par M. Marcel GUICHARD.

(8.10.1911)

L'élimination des gaz du cuivre par la chaleur seule, dans le vide, ne peut donner qu'une idée très imparfaite de la teneur du métal en gaz. J'ai cru utile de faire, dans un appareil entièrement clos, une réaction chimique, dans laquelle le cuivre, se transformant en une combinaison, pourrait alors plus complètement se séparer des gaz dissous.

Un essai préliminaire a montré que l'iode ne donne, par plusieurs sublimations, qu'une quantité de gaz de $0^{cc},45$ pour 100 gr.

On a alors disposé un appareil entièrement en verre soudé, comprenant une trompe, une jauge, un tube desséchant et un tube à ampoules; une ampoule contient 9 gr. de fil de cuivre de 3/10 mm., une autre 30 gr. d'iode pur et sec. Le vide étant obtenu jusqu'à $0^{mm},03$, on chauffe le cuivre, puis on sublime lentement l'iode, de façon qu'il vienne se combiner au métal qui se transforme en iodure cuivreux sublimable. L'ioduration terminée, on constate qu'il s'est dégagé 22 cc. de gaz pour 100 gr. de métal, soit 2 fois le volume de cuivre. Ce cuivre n'avait pas été maintenu plusieurs heures dans le vide, avant l'ioduration. Ce gaz représenterait donc la totalité de ce qui était dissous dans le métal, en négligeant toutefois ce qui a pu être retenu par l'iodure cuivreux formé.

Cet échantillon de cuivre, employé à doser l'oxygène par absorption sous forme d'oxyde cuivreux, aurait donné une erreur de 0,002 en volume (2 millièmes).

D'autres essais d'extraction des gaz du cuivre sont basés sur l'oxydation du métal.

J'ai employé ici le dispositif suivant :

Un appareil entièrement en verre comprend une trompe à mercure, une jauge, un manomètre, un tube desséchant, un tube *contenant le cuivre*, un autre renfermant du chlorate de potasse

pur. On commence par faire le vide dans tout l'appareil; on chauffe alors pendant un certain temps le cuivre à 600°, pour extraire une portion des gaz qu'il renferme. On le laisse refroidir. On chauffe alors le chlorate de potasse de façon à le fondre, puis à le décomposer, en partie, sous basse pression. Cette opération a pour but d'éliminer les gaz dissous dans ce chlorate.

On refait ensuite le vide, puis on dégage de nouveau, du chlorate, une certaine quantité d'oxygène, produisant, dans l'appareil, une pression que l'on détermine. On chauffe alors le cuivre qui absorbe l'oxygène.

La pression baisse, passe par un minimum qui correspond à l'absorption de tout l'oxygène, puis elle croît très lentement, par suite du dégagement des gaz qui sont restés dans le cuivre non oxydé. On laisse refroidir le métal, on détermine, à la jauge, la pression du gaz résiduel; on mesure le volume de tout l'appareil, par la méthode que j'ai décrite.

I. *Cuivre (c) électrolytique, d'une plaque, mise en tournure, poids, 9gr,01.* — Après qu'on l'a chauffé à 600°, durant 4 h. 40, dans le vide, il donne, par heure, 0cc,06 de gaz (calculé d'après les variations de pression lues sur la jauge). On dégage 89 cc. d'oxygène du chlorate, en suivant la marche indiquée ci-dessus.

Le cuivre, chauffé alors 5 heures à 450°, donne de l'oxyde cuivreux, et la pression la plus basse réalisée indique un volume résiduel de 0cc,6.

En 5 heures, le cuivre, chauffé seul, aurait dégagé au plus 0cc,3; la portion oxydée du cuivre, soit 1gr,02 a donc dégagé, en outre, 0cc,3. L'oxydation de 100 gr. de ce cuivre dégagerait, par suite, 30 cc. de gaz, tandis que l'action de la chaleur seule sur 100 gr. de métal donnerait au plus 0cc,6 par heure. L'absorption de l'oxygène s'est faite ici avec une erreur de 0,006 (6 millièmes) en volume. Le volume de 30 cc. de gaz dégagés du cuivre par oxydation est à rapprocher du volume gazeux, 22 cc., tiré par ioduration d'un autre échantillon de métal. Ces deux volumes ne sont pas très différents.

Ces échantillons de métal n'avaient pas été, au préalable, maintenus longtemps dans le vide, à température élevée.

Il en est autrement dans les exemples suivants :

II. *Fil de cuivre (a) électrolytique, de 1/10 de mm. Poids 16 gr.* — Chauffé à 600°, durant 14 heures, il ne donne plus ensuite, par heure, que 0cc,009, pour 100 gr. On dégage du chlorate 348 cc. d'oxygène. Après 3 heures, le cuivre porté à 550° laisse 0cc,14 de gaz inabsorbables. En 3 heures, le cuivre, simplement chauffé,

aurait donné, au plus, 0cc,027. La partie oxydée du cuivre a fourni 0cc,12, ou pour 100 gr., 3 cc. Ce métal avait donc été, grâce à sa grande surface et à la durée de la chauffe préalable dans le vide, plus efficacement privé de gaz que les précédents. L'absorption de l'oxygène s'est faite, ici, avec une erreur de 0,0004 (4 dix millièmes) en volume.

III. *Feuille de cuivre en fil de 3/10 mm. Poids 20 gr.* — Elle fut chauffée à 600° pendant 184 heures sous très basse pression, et donna alors à 600°, en une heure, une moyenne de 0cc,001 de gaz.

On dégage du chlorate 224cc,3 d'oxygène. Après 3 heures, à 500°, il reste 0cc,079 inabsorbables.

En 3 heures, le cuivre chauffé seul aurait dégagé au plus, pour 100 gr. 0cc,015. La portion oxydée du cuivre a donc fourni, pour 100 gr., 0cc,38.

L'absorption de l'oxygène s'est faite ici avec une erreur de 0,0003 (3 dix millièmes), en volume.

Dans ces expériences d'absorption de l'oxygène, l'erreur due aux gaz du verre chauffé est rendue négligeable par ce fait que le cuivre et le tube qui le renferme ont été chauffés dans le vide, pendant plusieurs heures avant l'expérience (1).

D'autre part, j'ai admis qu'en prenant les précautions indiquées, l'oxygène dégagé du chlorate est pur. La démonstration de cette proposition exigerait des expériences délicates. Les derniers résultats, donnés ci-dessus, montrent que les impuretés de cet oxygène ne peuvent être qu'extrêmement faibles.

Conclusions. — Mes expériences établissent donc que le cuivre industriel contient des quantités de gaz dissous (CO^2,CO,N,H) susceptibles de fausser de plusieurs millièmes les dosages de l'oxygène faits avec ce métal.

On peut améliorer le dosage en prenant un métal à grande surface que l'on chauffe au préalable pendant très longtemps, à 600°. Je donne la préférence au fil de cuivre de 1/10 de mm. au plus dont la surface est considérable et facile à nettoyer à l'émeri.

Dans ces conditions, on peut espérer abaisser l'erreur dans les dosages de l'oxygène par le cuivre à quelques dix-millièmes.

D'autre part, l'emploi du cuivre dans la recherche de petites quantités de gaz tels que l'azote, dans un grand volume d'oxygène,

(1) *Bull. Soc. Ch.*, p. 409 à 438; 1911.

exige les mêmes précautions, si l'on ne veut s'exposer à ajouter une partie des gaz du cuivre aux gaz recherchés.

(Travaux effectués au Laboratoire de chimie générale à la Faculté des Sciences de Paris.)

N° 13. — Étude de la préparation et des propriétés de quelques perchlorates ; par MM. H. GOLDBLUM et F. TERLIKOWSKI.

(20.11.1911)

Dans les recherches qui suivent, nous nous sommes d'abord occupés de la préparation des perchlorates de cobalt, de nickel, de chrome et de didyme ; de l'étude des propriétés principales des deux premiers et de quelques propriétés cristallographiques des deux autres. Les chlorates de nickel et de cobalt sont connus depuis longtemps ; ils se décomposent par élévation de la température en chlore, oxygène, eau et peroxyde de cobalt ou de nickel. En solution, cette décomposition s'accomplit peu à peu à la température ordinaire, tandis qu'elle est brusque à 100°. Ces chlorates sont donc assez instables.

Par contre, les perchlorates précités, comme nous le verrons plus loin, se distinguent des chlorates correspondants par leur plus grande stabilité. La cause de ce fait est le pouvoir oxydant plus grand de l'ion $ClO^{3'}$ que de l'ion $ClO^{4'}$. Ainsi nous savons qu'à froid et en solution acide, l'ion $ClO^{3'}$ oxyde les iodures en mettant l'iode en liberté ; l'ion $ClO^{4'}$ ayant un pouvoir oxydant plus faible est, par conséquent, plus stable et ne produit pas cette oxydation, même à chaud.

PRÉPARATION DES SELS

Perchlorate de nickel.

Le point de départ pour la préparation du perchlorate de nickel était le carbonate de nickel puriss. de C. Kahlbaum, que nous avons lavé plusieurs fois à l'eau afin d'en éliminer complètement les petites quantités de chlorures alcalins qu'il contenait.

Sur 50 gr. de carbonate de nickel (1) ainsi préparé, on verse graduellement, et en agitant constamment, 400 cc. d'acide perchlorique de densité 1.12. Nous avons remarqué qu'il se produisait

(1) Pour préparer 100 gr. de perchlorate de nickel, il est nécessaire, comme le montre le calcul, de prendre 40 gr. de $NiCO^3$ et 400 cc. de $HClO^4$ à 20 0/0, soit $d = 1.12$.

alors une réaction vive et que le mélange devenait peu à peu pâteux, presque solide. Une nouvelle adjonction d'acide perchlorique avait d'abord pour effet d'étendre cette masse qui, ensuite, redevenait consistante et d'une couleur verte.

Cette masse épaisse, provenant probablement de la formation des perchloro-carbonates de Ni, ne se dissolvait pas dans l'eau chaude ; elle était, par contre, soluble dans un excès d'acide perchlorique en donnant une solution verte ; l'examen de cette solution y a démontré la présence du perchlorate de nickel.

Nous avons pu également préparer le perchlorate de nickel en dissolvant l'hydrate nickeleux dans l'acide perchlorique.

Les liqueurs contenant le perchlorate de nickel, obtenu par dissolution du carbonate ou de l'hydrate de nickel dans l'acide perchlorique, étaient débarrassées de l'excès d'acide perchlorique qu'elles pouvaient contenir, par évaporation à la température de 110° et par cristallisation fractionnée du sel.

Les solutions saturées de perchlorates de nickel déposent des cristaux en forme de longues aiguilles vertes, solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, et insolubles dans le chloroforme. Un papier buvard imbibé de ce sel, introduit dans la flamme du bec Bunsen provoque une série de petites détonations.

Il était impossible de dessécher ce sel, très hygroscopique, dans une étuve à 100° ; mais en le chauffant dans un courant d'air sec ou en le laissant pendant plusieurs jours exposé aux vapeurs d'acide sulfurique, sous pression réduite, nous sommes parvenus à obtenir des cristaux parfaitement secs.

Ces cristaux, chauffés au-dessus de 103°, ne se dissolvaient plus entièrement dans l'eau ni dans l'alcool. Il restait un résidu insoluble de forme cristalline, de couleur jaunâtre, soluble dans l'acide nitrique.

La solution nitrique de ce résidu ne donnait pas la réaction des chlorures.

A 103°, le perchlorate de nickel commence probablement à se transformer en sels basiques, en perdant de l'acide perchlorique. Les analyses du produit de décomposition ont démontré que sa composition était variable.

Les cristaux de perchlorate de nickel séchés sur l'acide sulfurique contiennent, comme on le verra plus loin, 5 molécules d'eau de cristallisation et fondent à 149°.

Le perchlorate de nickel en solution subit une décomposition hydrolytique assez prononcée, même aux températures inférieures à 0°, en déposant un précipité floconneux d'hydrate de nickel.

Perchlorate de cobalt.

Pour la préparation du perchlorate de cobalt, nous nous sommes servis du carbonate de cobalt de même provenance et purifié de la même manière que le carbonate de nichel.

En dissolvant le carbonate de cobalt dans l'acide perchlorique, nous n'avons pas observé de phénomène analogue à celui cité plus haut. La solution obtenue était de couleur rouge framboise.

Nous avons également essayé de préparer le perchlorate de cobalt à partir de l'hydrate de cobalt. Cet hydrate, traité par l'acide perchlorique, prenait d'abord une teinte brune foncée, puis se dissolvait, comme plus haut, avec une coloration rouge framboise.

Ces deux solutions, débarrassées de l'acide perchlorique, comme nous l'avions indiqué à propos de la préparation du perchlorate de nickel, et concentrées au bain-marie, déposent de longues aiguilles rouges, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, et insolubles dans le chloroforme.

Ces aiguilles de perchlorate de cobalt, desséchées de la même manière que les cristaux de perchlorate de nickel, contiennent également 5 molécules d'eau de cristallisation et fondent à 143°.

Chauffés au-dessus de 103°, les cristaux de perchlorate de cobalt ne se décomposent pas. Leur solution diluée, même portée à une température assez élevée, n'est pas décomposée par l'hydrolyse.

Perchlorate de chrome.

Nous avons préparé le perchlorate de chrome en partant de l'hydrate correspondant qui se dissout facilement à chaud dans l'acide perchlorique. La solution obtenue prend une coloration vert foncé ; cette solution saturée cristallise difficilement et seulement sous pression réduite en présence d'acide sulfurique. On obtient ainsi des aiguilles courtes, difficiles à conserver à l'air à cause de leur extrême déliquescence.

Ces aiguilles sont aussi très solubles dans l'alcool.

Perchlorate de didyme.

Le perchlorate de didyme, enfin, a été préparé, comme les trois premiers, à partir du carbonate de didyme, obtenu par précipitation du nitrate de didyme par le carbonate d'ammonium.

La dissolution du carbonate du didyme dans l'acide perchlorique se fait facilement, même à froid.

La solution rose du *perchlorate de didyme* ainsi obtenue est

débarrassée de l'excès d'acide perchlorique par évaporation au-dessus de 110°.

Par évaporation lente dans le vide, des cristaux se déposent de cette solution; ils se forment en trémie ainsi que les cristaux de chlorure de sodium.

Le perchlorate de didyme est plus difficilement soluble dans l'alcool absolu que les perchlorates précédents.

MÉTHODE ANALYTIQUE

Pour déterminer exactement la décomposition des sels préparés (sels de cobalt et de nickel), ainsi que pour nos mesures relatives aux solubilités, il nous a fallu trouver une méthode analytique suffisamment précise et rapide, pour nous permettre de faire les nombreux dosages que comporte ce genre de recherches.

Les analyses des solutions saturées pouvaient s'effectuer au moyen d'un seul dosage du métal ou de l'acide à condition, toutefois, que la constitution du corps en dissolution soit connue. Il était à prévoir, vu la solubilité excessive des perchlorates de nickel et de cobalt et les remarques de Jones (1) concernant de pareils cas, que ces sels cristallisent avec plusieurs molécules d'eau. D'autre part, il était impossible *a priori* de soutenir que ces sels soient plutôt des sels neutres que des sels basiques, étant donné qu'il existe des perchlorates basiques d'une solubilité aussi grande, comme par exemple celui du mercure (2).

Nous étions donc obligés de doser au moins deux éléments dans nos sels, si nous voulions pouvoir préciser leur formule chimique.

Dosage du nickel et du cobalt.

La méthode électrolytique, comportant le plus de précision et étant en même temps d'une exécution facile, devait naturellement s'imposer pour les dosages de nickel et de cobalt. C'est en solution ammoniacale que ces dosages se font le mieux (3).

On a pesé généralement une quantité de substance renfermant environ 0gr,1 environ de métal, qu'on additionnait de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique et qu'on évaporait au bain d'air jusqu'à ce que les vapeurs blanches de H^2SO^4 commencent à se dégager. A ce moment-là, tout l'acide perchlorique était éliminé et on avait le sulfate correspondant, en présence d'un excès de H^2SO^4. Nous avons d'abord neutralisé cet acide par l'ammoniaque,

(1) *Zeit. f. ph. Ch.*, t. 74, p. 325; 1910.
(2) ABBEGG, t. 2.
(3) CLASSEN, *Quantitative Analyse durch Electrolyse*, S. 183.

puis lui avons ajouté 60 cc. d'ammoniaque concentrée et 4-5 gr. de $(NH^4)^2SO^4$; nous avons finalement complété le volume par de l'eau, le tout dans un becherglas de 200 cc. de capacité, afin que la liqueur électrolysée dépasse de 1 cc. les bords de l'électrode (un treillis cylindrique en platine). Nous avons électrolysé nos solutions à l'aide d'un courant produit par trois accumulateurs que nous réglâmes au moyen d'une petite résistance introduite dans le circuit en même temps que l'ampèremètre, de façon à obtenir une intensité de 0,5-0,8 amp., ce qui nous fournissait un potentiel de 2,5-3,3 volts aux bornes.

MÉTHODE DE DOSAGE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE DANS LE PERCHLORATE DE COBALT ET LE PERCHLORATE DE NICKEL.

Il n'existe qu'une méthode de dosage de l'acide perchlorique dans les perchlorates ; elle est basée sur leur réduction à l'état de chlorures. Cette réduction, comme on le sait, ne peut pas se faire à l'aide des réducteurs ordinaires en dissolution, par suite d'une grande stabilité des perchlorates. Le seul moyen de réduction des perchlorates consiste en leur décomposition par la chaleur, ce qui conduit à la formation de chlorure, d'une part, et au dégagement d'oxygène, d'autre part. Cette transformation, qui se fait mieux en présence de chlorure d'ammonium, comme l'a montré Blangey, sert, en effet, pour le dosage des perchlorates alcalins. Autant cette méthode est simple et précise dans le cas des perchlorates alcalins, autant elle est inapplicable dans le cas des perchlorates d'autres métaux et surtout des perchlorates de bases faibles, parce que ces derniers subissent une décomposition plus complète, amenant une perte notable de chlore par suite de l'instabilité des chlorures de ces métaux à chaud.

Nous avons ainsi été obligés de chercher une méthode analytique qui nous permettrait de doser $HClO^4$ avec une précision suffisante.

En partant de l'idée que l'ion $ClO^{4'}$ doit jouir des propriétés analogues à celles de l'ion $SO^{4''}$ et que, par conséquent, dans l'électrolyse des perchlorates, cet ion $ClO^{4'}$, déchargé à l'anode, devra agir de la même façon que l'ion $SO^{4''}$ en formant de l'acide perchlorique, nous avons pensé qu'en faisant en sorte que le métal se dépose complètement à la cathode en solution neutre, nous retrouverions à la fin de l'électrolyse tout l'acide perchlorique à l'état libre.

Un *simple titrage par la soude caustique* (N/10) en présence

de phénolphtaléine nous permettrait ainsi de connaître la quantité d'acide perchlorique contenue dans la substance analysée.

Les essais que nous avons effectués à cet effet nous ont démontré la justesse de notre point de vue.

En effet, les solutions de perchlorate de nickel ou de cobalt, traversées par un courant d'une très faible intensité : de 0,1 environ amp. à une tension de 2-4 volts, subissaient une lente décomposition électrolytique. Le courant très faible que nous avons employé nous a permis d'obtenir une couche relativement adhérente sur l'électrode en toile de platine.

Remarquons cependant que notre décomposition était très lente, car ce n'est qu'au bout de 70 à 75 heures de marche que l'électrolyse a été achevée (1).

Constitution du perchlorate de nickel et du perchlorate de cobalt.

Nous nous sommes occupés tout d'abord d'analyser les produits que nous avons obtenus par les méthodes décrites plus haut et, dans les deux tableaux ci-dessous, nous reproduisons les résultats concernant le dosage de l'acide perchlorique dans le perchlorate de nickel et dans celui de cobalt séchés à poids constant, en présence d'acide sulfurique sous pression réduite.

TABLEAU I.

Dosage de $HClO^4$ dans le perchlorate de nickel.

	Poids de la substance analysée.	Acide perchlorique trouvé.		Moyenne.
		En grammes.	En 0/0.	
I.....	0,2020	0,11629	57.57	57.55
II.....	0,1855	0,10673	57.54	

TABLEAU II.

Dosage de $HClO^4$ dans le perchlorate de cobalt.

	Poids de la substance analysée.	Acide perchlorique trouvé.		Moyenne.
		En grammes.	En 0/0.	
I.....	0,1502	0,08643	57.53	57.34
II.....	0,1847	0,10550	57.11	

(1) *Zeit. f. an. Chem.*; 1911.

Comme nous pouvons le voir aisément, les deux essais relatifs à chaque dosage nous donnent sensiblement les mêmes valeurs. Le petit écart que présente le résultat de ces deux analyses constitue une très faible erreur d'expérience, si l'on suppose que la substance était parfaitement homogène.

Une autre partie des substances, dont nous avons déjà prélevé quelques prises pour le dosage de l'acide perchlorique, a été analysée en vue du dosage du métal, en suivant exactement les remarques du dernier chapitre ; nous avons effectué deux analyses de chaque produit.

Les résultats en sont reproduits respectivement dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III.

Dosage du nickel dans le perchlorate de nickel.

	Poids de la substance analysée.	Nickel trouvé.		Moyenne.
		En grammes.	En 0/0.	
I.....	0,1068	0,0179	16.76	16.81
II.....	0,1876	0,0309	16.85	

TABLEAU IV.

Dosage du cobalt dans le perchlorate de cobalt.

	Poids de la substance analysée.	Cobalt trouvé.		Moyenne.
		En grammes.	En 0/0.	
I.....	0,1253	0,0208	16.60	16.65
II.....	0,1169	0,0195	16.69	

En considérant les chiffres contenus dans les tableaux I et III, nous remarquons que l'analyse de notre perchlorate de nickel donne en moyenne 16,81 0/0 de nickel et 57.55 0/0 d'acide perchlorique. Ces chiffres calculés en molécules (ce qu'on obtient en divisant les teneurs en 0/0 par les poids moléculaires correspondants) donnent le rapport du nickel à l'acide perchlorique, soit 1 : 1,955.

Nous en concluons ainsi que ce sel est un perchlorate neutre de nickel bivalent.

De même, les données contenues [redacted] relatifs à l'analyse du perchlorate de cobalt fournissent des résultats analogues.

Le rapport du cobalt à l'acide perchlorique est ici de 1 : 2,022.

Ce rapport, identique au précédent, nous montre que la constitution du perchlorate de cobalt est la même que celle du perchlorate de nickel.

Il sera aisé, dès maintenant, en connaissant la proportion du sel anhydre dans notre préparation, de calculer le nombre de molécules d'eau de cristallisation.

Ainsi, en additionnant les quantités (tabl. I et III) obtenues pour le nickel et l'acide perchlorique, nous avons au total 73.78 0/0 de sel anhydre, d'où, par différence, il résulte une quantité d'eau de cristallisation égale à 26.22 0/0.

Cette quantité d'eau, exprimée en molécules et rapportée à la molécule de perchlorate de nickel anhydre, donne, en chiffres ronds, cinq (5,08) molécules d'eau de cristallisation dans le perchlorate de nickel.

Des considérations analogues relatives au perchlorate de cobalt nous amènent aux mêmes résultats. Ce dernier sel cristallise comme le perchlorate de nickel avec cinq molécules d'eau.

TABLEAU V.

	Acide perchlorique.		
	Trouvé en 0 0.	Trouvé en mol.	Calculé en 0 0.
Ni	57.55	0,5729	57.79
Co	57.34	0,5708	57.75

	Métal.		
	Trouvé en 0/0.	Trouvé en mol.	Calculé en 0 0.
Ni	16.81	0,292	16 88
Co	16.65	0,2822	16.96

	Rapport de mol. métal : $HClO^4$.	H^2O trouvé.	H^2O calculé.	Rapport de mol. métal : H^2O.
Ni	1 : 1,955	26.22	25.89	1 : 5.08
Co	1 : 2,022	26.58	25.86	1 : 5.18

Dans le tableau ci-contre, nous résumons les principaux résultats des analyses de ces deux perchlorates ainsi que les résultats théoriques, tels qu'ils peuvent être calculés, à partir de la formule à cinq molécules d'eau de cristallisation.

N° 14. — Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (12e note); par M. Paul PASCAL.

(29.12.1911)

En marge des lois régulières permettant de calculer la susceptibilité moléculaire d'un composé organique, on rencontre un petit nombre de corps exceptionnels dont le caractère dissident est bien imprévu, tant paraît simple leur structure.

Comme il arrive toujours en pareil cas, dans l'étude d'une propriété physique à la fois additive et constitutive, la situation du physico-chimiste devient très délicate.

Ou bien, il doit avouer son impuissance à relier ces particularités aux formules développées actuelles; ou bien, il prend le parti de déclarer insuffisantes ces mêmes formules développées. La première alternative condamne trop brutalement à la stérilité les recherches physico-chimiques; la deuxième expose le novateur à la défiance que rencontre souvent une idée nouvelle, oublieuse des nombreux services rendus par les théories atomiques anciennes et elle risque, d'ailleurs, d'entraîner son auteur dans un système de notations sans fondement chimique véritable.

Il faut remarquer, cependant, que bien des chimistes ont déjà dénoncé l'insuffisance partielle des notations actuelles, mais ces accusations sont souvent restées vaines par suite de l'impuissance où leurs auteurs se trouvaient d'apporter le vrai remède au mal qu'ils signalaient.

En particulier, la théorie rigide de la valence, telle qu'on la conçut de Frankland à Kékulé, en refusant l'entrée dans la chimie organique aux valences fractionnaires, aux valences résiduelles ou supplémentaires, et aux valences mobiles, s'accordait mal avec certaines transpositions moléculaires et certains empêchements stériques.

Un premier coup sérieux lui fut porté par les recherches de Fittig, de von Baeyer, de Harries, et principalement de Thiele sur sur les corps contenant des couples de liaisons éthyléniques « conjuguées », comme aussi par les nombreux travaux relatifs aux composés oxoniens.

C'est ainsi que Thiele (1) a montré que les corps du type :

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}R'$$

fixaient l'hydrogène ou les hydracides HX pour donner, non pas le composé :

$$R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}R'$$

mais, directement, le dérivé symétrique :

$$R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}R'$$

Pour expliquer cette réaction inattendue, il suppose que dans le composé diéthylénique préexiste, au moins partiellement, une organisation comparable à celle du corps éthylénique final, et il émet l'hypothèse qu'au voisinage d'une liaison éthylénique les atomes de carbone possèdent des valences résiduelles (en pointillé) comme dans le schéma :

$$R\text{-}\underset{1}{\overset{\vdots}{C}}H{=}\underset{2}{\overset{\vdots}{C}}H\text{-}\underset{3}{\overset{\vdots}{C}}H{=}\underset{4}{\overset{\vdots}{C}}H\text{-}R'$$

Il y aurait alors saturation mutuelle des valences résiduelles des carbones 2 et 3, amorçant ainsi la double liaison finale :

$$R\text{-}\overset{\vdots}{C}H{=}CH{=}CH{=}\overset{\vdots}{C}H\text{-}R$$

Déjà lancées par Armstrong, Collie, Clauss et Nef, ces idées ont trouvé une illustration brillante dans leur application aux propriétés réfractométriques, bien qu'elles n'aient pas reçu de précision quantitative ; nous serons amené par la suite à formuler d'une façon analogue un grand nombre de dérivés halogénés.

Dans le domaine de la chimie minérale, un remaniement de la notion de valence semblait s'imposer également. Après un essai oublié de Schützenberger d'expliquer les combinaisons complexes et moléculaires par des valences fractionnaires, les recherches de Blomstrand, Jörgensen et Werner introduisirent en chimie les notions de valences supplémentaires, de zones d'attraction autour d'un atome métallique, et bouleversèrent totalement l'aspect de l'ancien système de notations.

Couvert par l'exemple de ces nombreux chimistes, le magnétochimiste peut se croire autorisé à apporter sa contribution à la théorie de la valence.

(1) *Annalen der Chemie*, t. **306**, p. 19, 1899 ; t. **308**, p. 333, 1899 ; t. **311**, *p. 248, 1900; t.* **319**, *p.* 129, 1901.

Aussi, après avoir montré comment l'analyse magnétique retrouve les différences de propriétés chimiques qu'auraient pu masquer certaines formules trop semblables, nous exposerons comment elle révèle l'existence de relations entre des atomes éloignés d'une même molécule, qui semblaient indépendants dans les systèmes anciens de notation. Enfin, par ses attaches étroites avec la théorie électronique, la magnétochimie pourra peut-être orienter la notion de valence dans la voie qui a déjà été si fructueuse pour l'école anglaise et pour l'école allemande.

Pour montrer d'abord comment la magnétochimie, beaucoup mieux que l'analyse réfractométrique, décèle les différences de constitution et de propriétés chimiques partiellement masquées par des formules trop uniformes, nous dirons deux mots des corps contenant un groupement carbonyle C=O, comme, par exemple, les aldéhydes et les cétones, les acides, les éthers-sels, les amides et les imides.

Dans les aldéhydes et les cétones, le groupe C=O possède des propriétés réductrices très marquées, qui s'atténuent ou disparaissent dans les autres composés. A ce sujet, il est à remarquer que la perte du pouvoir réducteur du groupement fonctionnel accompagne toujours la présence dans son voisinage d'un atome d'oxygène ou d'azote, c'est-à-dire d'un élément possédant des valences supplémentaires très actives.

Dans la théorie de Thiele, il doit y avoir dans le groupement « carbonyle » un résidu d'affinité, exprimé par des valences libres telles que dans le schéma :

$$>C=O$$

qui rend compte du caractère réducteur des aldéhydes et des cétones, mais qui explique également la disparition de cette propriété lorsque ces valences sont saturées par les valences supplémentaires d'un atome d'oxygène ou d'azote voisins.

L'analyse magnétique de ces composés vérifie ces présomptions.

On a vu, en effet, que, dans les aldéhydes et les cétones, la part contributive dans la susceptibilité moléculaire de l'atome d'oxygène et de la double liaison entre carbone et oxygène était égale à :

$$-18.10^{-7}$$

La double liaison seule, si la susceptibilité de l'oxygène est encore ici égale à $-48,10^{-7}$, compte donc pour :

$$+18+48,10^{-7}=+66.10^{-7}$$

Elle est donc très apparente dans le champ magnétique, et même mieux qu'une liaison éthylénique.

Si on passe aux acides et aux éthers-sels, on trouve que le rôle de la double liaison est seulement de :

$$+ (48 - 35) 10^{-7} = + 13.10^{-7}$$

Elle est donc fortement atténuée, et le caractère réducteur du groupe C=O est en même temps pour ainsi dire effacé.

Enfin, l'étude des amides et des imides donne des résultats intermédiaires ; dans ces produits de déshydratation des sels organiques ammoniacaux, il y a un souvenir très marqué de la structure de l'acide dont ils dérivent.

On trouvera dans le tableau suivant un certain nombre de susceptibilités moléculaires S_M, avec le rôle R de l'oxgène et de la double liaison et, en regard, la part contributive de la double liaison L, calculée pour une valeur du diamagnétisme atomique de l'oxgène égale à -48.10^{-7}.

	$-10^7.S_M$	$-10^7.R.$	$10^7.L.$
Formiamide $H.CONH^2$	228	16	+ 32
Acétamide $CH^3.CONH^2$.....	355	19,5	+ 28,5
Benzamide $C^6H^5.CONH^2$.....	753	13	+ 35
Oxamide $(CONH^2)^2$.....	406	2 × 21,5	+ 2 × 26,5
Diméthyloxamide $(CONHCH^3)^2$	657	2 × 23,5	+ 2 × 24,5
Phtalamide $C^6H^4(CONH^2)^2_{1.2}$	951	2 × 22	+ 2 × 26
Urée $CO(NH^2)^2$	350	49,5	— 1,5
Succinimide $(CH^2CO)^2NH$.....	492	2 × 15,75	+ 2 × 32,25
Éthylsuccinimide $(CH^2CO)^2NC^2H^5$.	750	2 × 21,25	+ 2 × 26,75
Phtalimide $C^6H^4<^{CO}_{CO}>NH$	816	2 × 29,25	+ 2 × 18,95

La double liaison entre carbone et oxygène compte donc seulement, dans les monoamides, pour :

$$+ 32.10^{-7}$$

et dans les diamides et les imides, pour :

$$+ 26.10^{-7}$$

Dans l'urée, $CO(NH^2)^2$, elle est complètement effacée, sans doute parce que les valences supplémentaires des deux atomes d'azote suffisent pour saturer complètement les résidus de *valences libres de la double liaison* ; il y aurait là un fait en tout

comparable à celui qu'on observe pour le carbonate d'éthyle $CO(OC^2H^5)^2$, dont la susceptibilité moléculaire :

$$-786.10^{-7}$$

très élevée en valeur absolue, laisse inaperçue la liaison double du groupe « carbonyle ».

Il est intéressant de signaler que l'examen des chlorures d'acides donne des chiffres à peu près conformes aux règles d'additivité. La double liaison y reste complètement apparente malgré la présence des valences supplémentaires du chlore, que nous trouverons bientôt très actives au point de vue magnétique.

Peut-être faut-il voir là un nouvel exemple de la difficulté de combiner entre eux l'oxygène et le chlore.

Voici les chiffres sur lesquels s'appuient ces idées :

	$-10^7.S_M$.	Calculé.
Chlorure d'acétyle $CH^3.COCl$.....	403	408
Chlorure de butyryle $C^3H^7.COCl$.....	647	655
Chlorure de benzoyle $C^6H^5.COCl$.....	812	812,5

Ces quelques exemples montrent déjà que l'analyse magnétique, plus sensible aux doubles liaisons et aux contre-valences que l'analyse réfractométrique et l'analyse magnéto-optique, beaucoup moins sensible que ces dernières méthodes aux perturbations irrégulières provoquées par la « conjugaison » des liaisons multiples, pourrait compléter et même supplanter quelquefois les autres méthodes physico-chimiques auxquelles on a recours dans la recherche des constitutions.

L'étude des dérivés halogénés nous fortifiera dans cette opinion.

Composés halogénés.

L'étude magnétique des dérivés halogénés a été faite en grand détail, à cause de leurs anomalies remarquables que nous allons essayer d'élucider.

Il est assez piquant de rappeler à ce sujet que j'ai découvert la loi de conservation des propriétés diamagnétiques en combinaison par l'étude directe des halogènes et de certains de leurs dérivés organiques ; cette heureuse circonstance tient à la constitution particulière des composés halogénés étudiés au début.

Dérivés normaux. — Le chlore, le brome et l'iode conservent, en effet, leurs propriétés naturelles dans les dérivés aromatiques *halogénés sur le noyau et dans certains* dérivés mono-chlorés,

bromés ou iodés de la série grasse, où le chaînon porteur de l'halogène ne voisine pas avec un groupe CH ou CH^2.

Tel est le cas du chlorobenzène et de ses homologues bromés ou iodés ; tel est le cas des acides acétiques monohalogénés, des chloromalonates, etc., que j'avais examinés seuls au début de mes recherches.

En un mot, il y a conservation des propriétés diamagnétiques lorsque l'halogène ne voisine pas avec un atome d'hydrogène auquel il puisse s'unir plus ou moins facilement pour partir sous forme d'hydracide, en déterminant la formation d'une liaison éthylénique. Cette propriété s'étend même aux dérivés polyhalogénés de la série aromatique ne portant pas de fonction oxygénée, et à la condition que les atomes d'halogène ne voisinent pas tous dans la molécule. Nous verrons plus tard les raisons de ces dernières restrictions.

Pour le moment, voici un certain nombre de chiffres qui vérifient bien ces propositions :

	$-10^7.S_M$.	Calculé.
Chlorobenzène C^6H^5Cl	749	752
Bromobenzène C^6H^5Br	856	861,5
Iodobenzène C^6H^5I	1000	1007,5
Chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$	877	878,5
Chloracétate d'éthyle $CH^2Cl.CO^2C^2H^5$	753	756
Bromacétate de méthyle $CH^2Br.CO^2CH^3$	741	736
» d'éthyle $CH^2Br.CO^2C^2H^5$	864	861,5
Iodacétate d'éthyle $CH^2I.CO^2C^2H^5$	1018	1021,5
Chloromalonate d'éthyle $CHCl(CO^2C^2H^5)^2$	1147	1149,5
Chlorure d'acétyle CH^3COCl	403	408
Chlorure de butyryle C^3H^7COCl	647	655
Chlorure de benzoyle C^6H^5COCl	812	812,5
Chloracétone $CH^2ClCOCH^3$	530	531,5
Trichlorobenzène-1.2.4 $C^6H^2Cl^3_{1.2.4}$	1109	1109

La conservation des propriétés diamagnétiques dans les types de corps précédents semble assez nettement établie pour qu'on puisse la généraliser aux dérivés fluorés, dans le but d'obtenir indirectement les propriétés magnétiques du fluor par l'étude de ses dérivés aromatiques.

Dans cet ordre d'idées, nous avons étudié le fluorobenzène et le parafluorophénétol qui ont fourni les valeurs suivantes des susceptibilités diamagnétiques :

C^6H^5F..... -608.10^{-7} et -607.10^{-7} (moyenne : $-607,5.10^{-7}$
$C^6H^4F(OC^2H^5)_1$. -915.10^{-7} et -919.10^{-7} (moyenne : -917.10^{-7}

Dans le premier corps, l'appoint atomique et constitutif des atomes autres que le fluor est égal à :

6C.....	$= -6 \times 62,5.10^{-7}$	$= -375 \quad .10^{-7}$
5H.....	$= -5 \times 30,5$	$= -152,5$
6C nucléaires....	$= -6 \times 2,5$	$= -15.$
	Total.....	$= -542,5.10^{-7}$

Le fluor y compte donc pour :

$$-[607,5 - 542,5]10^{-7} = -65.10^{-7}$$

Dans le second cas, on trouve de même :

8C.....	$-8 \times 62,5.10^{-7}$	$= -500.10^{-}$
9H.....	$-9 \times 30,5$	$= -274,5$
0.....	$-\quad 48$	$= -48$
6C nucléaires....	$-6 = 2,5$	$= -15$
1C en position α, tertiaire.....		$= -13,5$
	Total.....	-851.10^{-7}

Le fluor apporte donc pour part contributive :

$$-[917 - 851]10^{-7} = -66.10^{-7}$$

La concordance parfaite de ces deux valeurs vient à l'appui de l'hypothèse faite sur la conservation des propriétés diamagnétiques du fluor. On en déduit que cet élément est diamagnétique comme les autres halogènes avec une susceptibilité atomique égale à :

$$-65,5.10^{-7}$$

C'est la valeur que nous adopterons dans la suite.

Dérivés anormaux. — Quand un dérivé halogéné n'obéit pas aux lois d'additivité ordinaires, il présente toujours une dépression marquée du diamagnétisme, qui peut atteindre quelquefois une valeur énorme (jusqu'à 60 0/0 de la valeur théorique, pour $SbCl^3$).

Pour les dérivés organiques monohalogénés, où le chlore, le brome ou l'iode peuvent partir sous forme d'hydracide, cette dépréciation est toujours inférieure à celle qui résulterait de l'existence d'une liaison éthylénique.

Voici, en effet, quelques-uns des chiffres observés pour la susceptibilité moléculaire S_M et la dépression D du diamagnétisme.

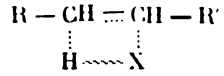
	S_M observé.	S_M calculé.	D.
Chlorure de méthyle CH^3Cl.....	333	363,5	30,5
Chlorure de propyle C^3H^7Cl.....	581	610,5	29,5
» d'isoamyle $C^5H^{11}Cl$.....	822	857,5	35,5
» d'octyle $C^8H^{17}Cl$.....	1197	1228	31
Bromure d'éthyle C^2H^5Br.....	555	596,5	41,5
» de propyle C^3H^7Br.....	675	720	45
» d'isopropyle C^3H^7Br.....	678	720	42
» d'isoamyle $C^5H^{11}Br$.....	924	966	42
Iodure d'éthyle C^2H^5I.....	700	742,5	42,5

La valeur moyenne de la dépréciation est donc :

$31,5.10_{-7}$ pour les dérivés monochlorés
$42,5.10^{-7}$ pour les dérivés monobromés
$42,5.10^{-7}$ pour les dérivés monoiodés.

Elle est, dans tous les cas, intérieure à la valeur : 57.10^{-7} que donnerait une liaison éthylénique.

Or, on sait que les dérivés monochlorés perdent plus difficilement leur halogène que les corps bromés ou iodés, pour fournir des composés éthyléniques. Comme aucune des explications acceptables dans le cas des tautomères n'est applicable au cas présent, on doit se demander, comme nous l'avons déjà fait, si l'analyse magnétique ne met pas en évidence dans ces composés une ébauche de liaison multiple amorcée par la combinaison commençante de l'hydrogène et de l'halogène voisin, accompagnée d'une déformation de la molécule qui nécessiterait une formule nouvelle, telle que :



où subsisteraient les liaisons anciennes en partie altérées, mais où apparaîtraient des relations nouvelles entre des atomes que les formules habituelles considèrent comme indépendants.

Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec ce que l'on sait depuis longtemps des halogènes dont les valences supplémentaires ou contre-valences apparaissent souvent très actives au point de vue optique et magnéto-optique. Nous disposons d'ailleurs d'un moyen de la vérifier indirectement.

Nous avons déjà vu, en effet, que le voisinage d'une liaison mul-

tiple et d'une fonction oxygénée provoque une exaltation du diamagnétisme ; on doit donc s'attendre à une dépréciation relativement faible du diamagnétisme dans les dérivés monohalogénés et oxygénés, où se superposeraient alors deux influences opposées

C'est ce que vérifient les valeurs suivantes de D.

	$-10^7 S_M$ observé.	$-10^7 S_M$ calculé.	10^7 D.
Monochlorhydrine $CH^2Cl.CHOH.CH^2OH$....	695	708,5	13,5
Acide α-chloropropionique $CH^3.CHCl.CO^2H$	611	634,5	23,5
α-Bromoisovalérate de méthyle $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH.CHBr.CO^2CH^3$.....	1082	1112,5	30,5
α-Dichlorhydrine $CH^2Cl.CHOH.CH^2Cl$	834	837,5	3,5

Mais on peut encore aller plus loin dans la justification des idées précédentes.

La dépréciation du diamagnétisme des dérivés halogénés atteignant les 31,5/57 et les 42,5/57 de celle qu'introduit une liaison éthylénique, nous dirons que ces corps contiennent une telle fraction de double liaison.

Dès lors, dans la monochlorhydrine :

$$\begin{array}{l} CH^2OH - C(OH) = CH^2 \\ \qquad\qquad\quad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \qquad\qquad\quad H \cdots\cdots\cdots Cl \end{array}$$

à l'influence de la liaison éthylénique partielle : $+ 31,5.10^{-7}$, se superposera le relèvement du diamagnétisme dû à un atome de carbone « partiellement tertiaire » en position α par rapport à la fonction alcool primaire, soit :

$$-\left(\frac{31,5}{57}\right) \times 13,5.10^{-7} = -7,4.10^{-7} \text{ environ.}$$

Il s'y joindra l'influence identique du carbone de la fonction « partiellement alcool tertiaire », et on devra prévoir une chute du diamagnétisme égale à :

$$(31,5 - 2 \times 7,4)\,10^{-7} = 16,7.10^{-7}$$

qui concorde très bien avec la valeur observée $13.5.10^{-7}$.

De la même façon, on calcule la dépréciation dans le cas de l'acide α-chloropropionique :

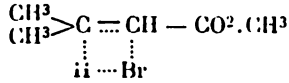
$$\begin{array}{l} CH^2 = CH - CO^2H \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ H \cdots\cdots Cl \end{array}$$

où la double liaison partielle provoque l'introduction d'un carbone tertiaire en position α, et par suite une chute du diamagnétisme égale à :

$$\left[31,5-\left(\frac{31,5}{57}\right).13,5\right]10^{-7}=21.10^{-7}\text{ environ}$$

presque identique à la valeur expérimentale : $23,5.10^{-7}$.

Dans l'α-bromoisovalérate de méthyle enfin, dont la formule s'écrira :



il y a 42,5/57 de liaison éthylénique. Le carbone en position α devient partiellement tertiaire et l'atome en position β partiellement quaternaire (ce qui d'ailleurs ne modifie pas sensiblement son influence sur l'oxygène), d'où résulte le déficit moléculaire :

$$\left[42,5-\left(\frac{42,5}{57}\right)13,5\right]10^{-7}=32,5.10^{-7}\text{ environ.}$$

L'expérience donne 30,5.

On peut considérer, jusqu'à présent, notre hypothèse comme justifiée par l'accord presque parfait des valeurs expérimentales et théoriques des susceptibilités ; à ces preuves, s'ajoute encore celle qu'offre l'α-dichlorhydrine $CH^2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$ où s'observe une dépréciation négligeable du diamagnétisme (D = 3,5). On comprend très bien que l'hydrogène central, sollicité par deux forces symétriques, garde sa position centrale sans déformation de la molécule.

Les considérations qui précèdent permettent d'expliquer également les dépréciations du diamagnétisme présentées par certains composés aromatiques halogénés. Ainsi, on observe les susceptibilités suivantes :

		$10^7 S_M$	$10^7 S_M$	D
Chlorodinitrobenzène	$C^6H^3Cl_1(NO^2)^2_{2.4}$.....	851	883	32
Chlorure de picryle	$C^6H^2Cl_1(NO^2)^3_{246}$.....	918	948,5	30,5

Dans ces deux corps, on observe exactement la baisse du diamagnétisme présentée par les dérivés monochlorés de la série grasse. Mais, justement, l'atome de chlore y est labile et la potasse l'enlève facilement en donnant des phénols : le dinitrophénol et le trinitrophénol. Il ne faut pas s'étonner qu'à cette propriété, à peu près exclusive des dérivés de la série grasse, corresponde égale-

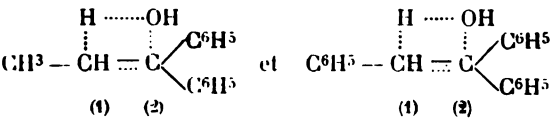
ment la perturbation magnétique caractéristique de cette famille de corps.

Enfin, nous ajouterons que l'existence de relations entre atomes éloignés n'est pas spéciale aux halogènes ; nous l'avons déjà rencontrée dans l'étude des composés oxygénés à chaîne ramifiée ou non saturée ; nous la retrouvons encore dans l'étude des carbinols (1) qui perdent souvent une molécule d'eau avec facilité, et donnent un carbure éthylénique.

C'est en particulier le cas de l'éthyldiphénylcarbinol CH^3-CH^2-$C(OH)=(C^6H^5)^2$ et du diphénylbenzylcarbinol $(C^6H^5CH^2)C(OH)(C^6H^5)^2$ qui donnent les valeurs suivantes :

	$10^7 S_M$.	$-10^7 S_M$ calculé.	$10^7.D$.
Ethyldiphénylcarbinol	1521	1549,5	28,5
Diphénylbenzylcarbinol.....	1921	1942,5	21,5

Cette baisse du diamagnétisme implique l'ébauche d'une combinaison entre le groupement OH et l'hydrogène voisin, suivant les schémas :



Si on appelle α la fraction de double liaison ébauchée, elle apporte un déficit $+\alpha.57,10^{-7}$, mais le carbone (1) partiellement tertiaire, en position α, apporte $-\alpha.13,5.10^{-7}$ au diamagnétisme moléculaire ; le carbone (2) déjà tertiaire, devient partiellement quaternaire et apporte $-\alpha(16-13,5).10^{-7}$.

Si donc les règles de calcul, précédemment justifiées, s'appliquent encore à ces carbinols ; on doit avoir la relation :

$$[\alpha.57 - \alpha.13,5 - \alpha.2,5]10^{-7} = D$$

ou enfin :

$$11\alpha = D$$

on déduit de cette égalité que dans l'éthyldiphénylcarbinol, il y a une fraction (7/10) de double liaison ébauchée, et (5/10) dans le diphénylbenzylcarbinol.

(*A suivre.*)

(Faculté des Sciences de Lille.)

(1) Berthelot avait déjà observé qu'un carbinol $C^nH^{2n+1}OH$ avait une chaleur de combustion égale à celle du carbure éthylénique correspondant C^nH^{2n}, comme si la *combinaison entre OH et H était déjà virtuellement effectuée*.

N° 15. — Dédoublement des oxydes mixtes phénoliques en présence de nickel et d'hydrogène; par **MM. A. MAILHE** et **M. MURAT.**

(21.12.1909)

L'hydrogénation des oxydes mixtes phénoliques a été tentée dans quelques cas (1). L'hydrogénation de l'anisol et du phénétol n'a jamais fourni des rendements supérieurs à 10 0/0. Il était à prévoir que l'hydrogénation de l'*oxyde de phényle* qui bout à une température très élevée (252°) serait aussi très pénible, sinon irréalisable. Nous l'avons essayée en partant de l'oxyde de phényle synthétique, obtenu par la méthode Sabatier et Mailhe (2) qui conduit à un produit remarquablement pur, Eb = 252°, cristallisant aisément et fondant à 27°.

A 250°, température minima, avec un courant très rapide d'hydrogène, nous n'avons pas obtenu d'*oxyde de cyclohexyle*. Le liquide recueilli à la sortie du tube à nickel était formé seulement de :

$$C^6H^6,\ C^6H^{10}\ \text{(cyclohexène)} \qquad C^6H^{12}\ \text{(cyclohexane)}$$

et d'une certaine quantité de phénol, la majeure partie de l'oxyde étant restée inaltérée.

La présence de ces divers produits montre :

1° Que l'oxyde de phényle jouit d'une grande stabilité vis-à-vis du nickel;

2° Une faible partie se dédouble en benzine et phénol, selon la réaction :

$$C^6H^5\text{-}O\text{-}C^6H^5 + H^2 = C^6H^6 + C^6H^5\text{-}OH$$

3° Que le phénol et la benzine subissent l'hydrogénation consécutive sur le nickel et que, à la température où se produit la réaction, le cyclohexanol est lui-même déshydraté avec formation de cyclohexène qui s'hydrogène partiellement à son tour.

Nous avons essayé de produire un dédoublement plus intense de l'oxyde de phényle en portant le nickel à une température de 350-380°. — Seul, il passe sur le nickel sans subir de modification. En présence d'hydrogène il résiste beaucoup et l'on ne trouve que 5 à 6 0/0 du phénol produit.

(1) SABATIER, SENDERENS, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 816; 1905.
BRUNEL, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 272; 1905.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **7**, p. 709.

En raison de la difficulté qui a été rencontrée dans l'hydrogénation des éthers oxydes mixtes, nous avons essayé de les soumettre à un dédoublement analogue à celui de l'oxyde de phényle, en présence de nickel divisé et d'hydrogène.

A 350-380°, il n'y a aucune hydrogénation du noyau. Il y a simplement dédoublement de l'éther oxyde en phénol et carbure forménique ou bien en benzine et alcool selon les deux réactions :

$$C^6H^5\text{-}OR + H^2 = C^6H^5\text{-}OH + RH$$

et

$$C^6H^5\text{-}OR + H^2 = C^6H^6 + R\text{-}OH$$

Dans chaque cas, l'alcool ou le carbure subissent l'action destructive du nickel.

Nous avons cherché la valeur de cette destruction en dosant la quantité de phénol formé, ou d'homologue. Ces dosages sont très aisés à effectuer avec une approximation de 1 0/0 par la formation de tribromophénol ou par des méthodes colorimétriques.

Les résultats rapportés au poids moléculaire de corps pur traité, sont les suivants :

Une molécule :

d'anisol fournit.....	52	parties	de phénol
de o-crésol-oxyméthane (Eb. = 168°)...	32	—	de crésol
de m-crésol-oxyméthane (Eb. = 175°)..	37	—	—
de p-crésol-oxyméthane (Eb. = 175°)...	20	—	—
de p-crésol-oxyéthane (Eb. = 190°).....	22	—	—
de m-crésol-oxypropane (Eb. = 190°)...	22	—	—
de phénol-oxy-isoamyle (Fb. = °)....	22	—	de phénol
de naphtol-oxyméthane (Eb. = 263°)...	10	—	de naphtol
d'oxyde de phényle (Eb. = 252°).....	6	—	de phénol

Nous avons cherché si les oxydes mixtes substitués, *vératrol* et *gaïacol*, conduisaient à un dédoublement similaire.

Le *vératrol* éb. à 205°, traité dans les conditions citées plus haut, fournit 12 0/0 de gaïacol, ce qui donne 16 0/0 environ de la molécule.

Le *gaïacol*, à son tour, éb. à 205°, se dédouble en un mélange de phénol et de pyrocatéchine.

Nous voyons qu'aucun éther oxyde n'échappe à la destruction par le nickel et l'hydrogène à une température de 350 à 380°. C'est l'anisol qui paraît être atteint avec le plus d'intensité, et c'est l'oxyde de phényle qui jouit vis-à-vis de ce catalyseur de la *plus grande stabilité*.

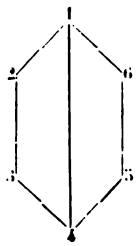
N° 16. — Sur la nomenclature des systèmes hydrocarbonés polycycliques; par M. V. GRIGNARD (1).

(9.10.1911)

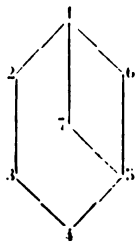
Le seul procédé de nomenclature que nous possédions actuellement pour les composés hydrocarbonés bicycliques est celui de A. von Baeyer. Il consiste essentiellement à indiquer dans une *caractéristique* suivant le préfixe *bicyclo*, les longueurs des trois *ponts* qui réunissent les deux atomes de carbone communs à tous les cycles, et à dénommer le squelette fondamental d'après le nombre total des atomes de carbone disposés en chaînes fermées.

Ce procédé présente plusieurs inconvénients :

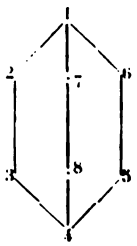
1° Il ne parle pas d'une façon suffisamment immédiate à l'esprit. Voici trois hydrocarbures dérivés d'un même cycle hexagonal :



Bicyclo-(0.2.2)-hexane.



Bicyclo-(1.1.3)-heptane.



Bicyclo-(2.2.2)-octane.

Les noms d'heptane et d'octane qu'il faut, d'après cette nomenclature, attribuer aux deux derniers, créent une confusion et l'on est obligé de se livrer à un calcul pour apercevoir la forme géométrique du schéma. Il faut, en effet, pour connaître le nombre des chaînons de chaque cycle, faire la somme de deux des nombres de la caractéristique et y ajouter 2.

On ne voit pas, non plus, après avoir choisi un cycle fondamental, quelle est la disposition du pont transversal par rapport à ce cycle. En numérotant comme l'indique Baeyer, à partir d'un sommet commun et dans le sens du *pont* le plus long, on aura la position de l'autre sommet commun en ajoutant 2 au chiffre le plus élevé de la caractéristique;

(1) *Présentée au Congrès de l'A. F. A. S. à Toulouse (1910).*

2° Si le sommet commun qui a servi de point de départ pour le numérotage vient, par suite d'une transposition, à être déplacé au cours d'une réaction, il devient nécessaire, pour dénommer les nouveaux produits, de procéder à un second numérotage avec la nouvelle origine, de sorte que la comparaison devient impossible entre deux séries de corps dérivés les uns des autres. Quelques exemples feront mieux saisir tout à l'heure l'importance de ces remarques ;

3° Un risque de confusion résulte encore du fait que, pour désigner les atomes de carbone qui portent des substituants, on peut être obligé d'employer les mêmes chiffres que dans la caractéristique, mais avec un sens différent ;

4° Enfin, le procédé de Baeyer devient complètement inapplicable aussitôt que le cycle fondamental porte plusieurs *ponts* dont les deux extrémités sont différentes.

Pour remédier à ces inconvénients, je crois pouvoir proposer la nomenclature suivante :

1° On choisira un *cycle fondamental* qui sera traversé par un ou plusieurs *ponts*.

On pourrait, par exemple, poser en principe que les ponts doivent être le plus courts et le plus simples possible. Mais cette règle ne doit avoir rien d'absolu, sauf pour les noms de répertoire, car les phénomènes de déplacement du pont pourraient obliger, au cours d'un exposé, à choisir un nouveau cycle fondamental, ce qui rendrait évidemment les comparaisons moins faciles ;

2° Les atomes de carbone des ponts seront numérotés à la suite de ceux du cycle fondamental comme dans le système de Baeyer ;

3° La dénomination se fera de la manière suivante : Au lieu de nommer le système constitué par la totalité des atomes de carbone cyclés, on énoncera seulement le cycle fondamental dont la forme apparaît par suite immédiatement. On considère ainsi les ponts comme des substituants particuliers rattachés au cycle fondamental par leurs deux extrémités et dont la position et la nature vont être précisées par la *caractéristique*.

La *caractéristique* suit le préfixe *bicyclo* dans le cas d'un seul *pont* ; elle est constituée par les numéros d'ordre de tous les atomes de carbone qui forment le pont, y compris, bien entendu, les points d'attache. On sait ainsi immédiatement de quel sommet du cycle fondamental part le pont, à quel sommet il aboutit et quels sont les atomes de carbone intermédiaires. Le chiffre le plus élevé de la caractéristique, lorsque celle-ci a plus de deux chiffres,

c'est-à-dire lorsque le pont contient d'autres atomes de carbone que ceux du cycle fondamental, nous indique en même temps le nombre total des atomes de carbone cyclés.

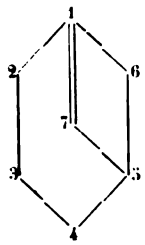
Ainsi les trois schémas représentés plus haut porteront les noms suivants :

Bicyclo-(1.4)-hexane. Bicyclo-(1.7.5)-hexane, Bicyclo-(1.7.8.4)-hexane.

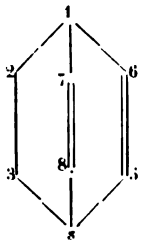
Pour les substitutions ordinaires dans le noyau ou dans le pont, il n'y a aucune difficulté, puisque tous les atomes de carbone sont numérotés.

Un seul cas a besoin d'être examimé, c'est celui où le pont contient une double liaison.

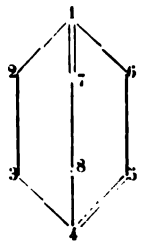
On emploiera alors le préfixe *bicycléno* et, pour indiquer le point de départ de la double liaison, on accentuera dans la caractéristique le numéro du sommet correspondant. *Exemples* :



Bicycléno-(1'.7.5)-hexane.



Bicycléno-(1.7'.8.4)-hexène-5,



Bicycléno-(1'.7.8.4)-hexène-4.

Avec la nomenclature de Baeyer, on devrait dire :

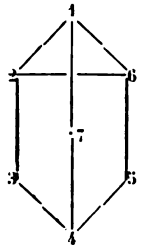
Bicyclo-(1.1.3)-heptène-1.7. Bicyclo-(2.2.2,-octadiène-5.7 Bicyclo-(2.2.2)-octadiène-4-(1.7)

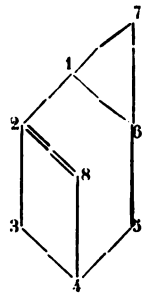
On voit que dans les premier et troisième cas, on serait obligé de désigner la place d'une double liaison par deux chiffres contrairement aux règles habituelles ;

4° Enfin, il est très facile d'appliquer tout ce qui précède aux cas où le cycle fondamental porte plusieurs ponts de sommets différents ou non.

Mais il faut d'abord s'entendre sur la manière de compter les cycles. Lorsqu'il n'existe qu'un seul pont, tout le monde est d'accord sur l'emploi du préfixe *bicyclo*, c'est-à-dire que l'on fait

abstraction du cycle fondamental pour compter seulement les deux cycles partiels engendrés par le pont. Il paraît tout à fait logique d'appliquer la même règle au cas de plusieurs ponts. Considérons donc les deux cycles hexagonaux suivants, bipontés l'un et l'autre :





Pour le premier, il ne semble pas y avoir la moindre difficulté ; les quatre cycles partiels 1.2.3.4.7, 1.7.4.5.6, 1.2.6, 2.3.4.5.6, apparaissent au premier coup d'œil et l'on ne peut guère s'expliquer qu'un pareil enchaînement porte actuellement le nom de *tricyclène* (acide tricyclène-carbonique).

Pour le second cyclohexane, au contraire, on pourrait croire tout d'abord qu'il ne présente que trois cycles partiels ; il n'en est rien cependant, car chaque pont engendre toujours deux cycles dans le cycle fondamental et nous avons bien ici les quatre cycles 2.3.4.8, 1.2.8.4.5.6, 1.6.7, 1.2.3.4.5.6.7, indépendamment toujours du cycle fondamental lui-même et du cycle 1.2.8.4.5.6.7 dans lequel interviennent à la fois les deux ponts et que nous ne devons pas faire entrer en compte.

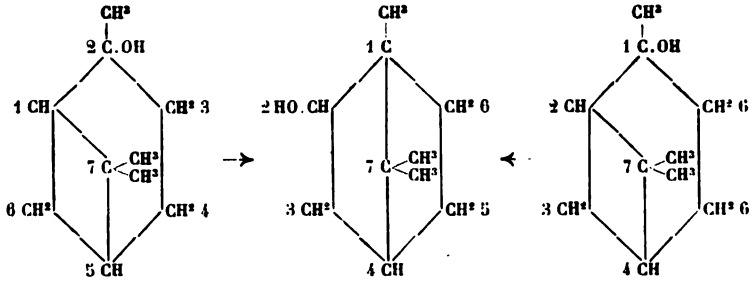
Nous pouvons donc poser comme règle que *le nombre des cycles indiqués par le préfixe est le double de celui des ponts.* Avec cette convention et en tenant compte de la double liaison figurée, les deux schémas ci-dessus devront s'énoncer :

Tétracyclo-$\left[\begin{smallmatrix}1.7.4\\2.6\end{smallmatrix}\right]$-hexane et Tétracycléno-$\left[\begin{smallmatrix}1.7.6\\2.8.4\end{smallmatrix}\right]$-hexane.

Pour terminer, appliquons ces considérations à quelques corps connus.

Supposons que nous voulions comparer l'hydrate de pinène à son isomère, le bornéol. Avec la nomenclature de Baeyer, le *numérotage des sommets doit être* différent pour les deux, tandis

qu'il ne change pas dans le système que je propose :

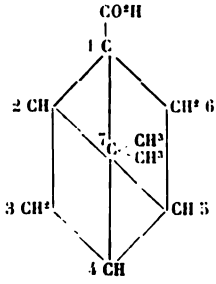


Triméthyl-2.7.7. Bicyclo-(1.1.3). Heptanol-2.	Triméthyl-1.7.7. Bicyclo-(1.2.2). Heptanol-2.	BAEYER.
GRIGNARD.....	Triméthyl-1.7.7. Bicyclo-(1.7.4). Hexanol-2.	Triméthyl-1.7.7. Bicyclo-(2.7.4). Hexanol-1.

Il est impossible avec les premières dénominations de soupçonner ce qui s'est passé sans dessiner les schémas ; avec les miennes, au contraire, on voit immédiatement par la caractéristique, qu'un sommet du pont s'est déplacé de 2 en 1, tandis que l'hydroxyle alcoolique émigrait inversement de 1 en 2.

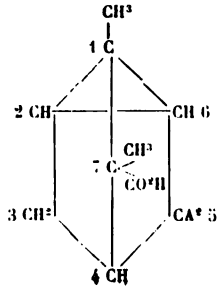
Voici enfin deux exemples de cycles bipontés pour lesquels il n'existait pas encore de nomenclature :

Acide tricyclène-carbonique.
(J. BREDT et R. MAY.)



Diméthyl-7.7.
Tétracyclo-$\left[\begin{smallmatrix}1.7.4\\2.5\end{smallmatrix}\right]$-hexane.
Méthanoïque-1.

Acide térésantalique.
(SEMMLER.)



Diméthyl-1.7.
Tétracyclo-$\left[\begin{smallmatrix}1.7.4\\2.6\end{smallmatrix}\right]$-hexane.
Méthanoïque-7.

On voit, sans qu'il soit nécessaire d'insister davantage, que cette nomenclature est susceptible par sa simplicité et sa clarté de rendre des services pour l'étude et la classification de toutes les chaînes hydrocarbonées polycycliques.

(Institut de chimie de Nancy.)

N° 17. — Sur une soi-disant combinaison du camphre avec le naphtalène ; par M. JOUNIAUX.

(5.12.1911)

En 1891, M. Julien Girard (1) a annoncé l'existence d'une combinaison de camphre avec la naphtaline. Cette combinaison, qui aurait pour formule $(C^{10}H^{16}O)^{10}(C^{10}H^{8})^{7}$, se prépare d'après l'auteur soit en chauffant au bain-marie un mélange de ces deux corps dans les proportions qui viennent d'être indiquées, soit en fondant un mélange en proportions quelconques de naphtaline et de camphre, laissant refroidir jusqu'à + 30° environ et décantant la partie qui reste liquide à cette température. Le composé nouveau fond à 32°,6 et se solidifie à + 23° ; il bout à 207° et distille en se décomposant, le produit distillé contenant moins de naphtaline que le corps soumis à la distillation.

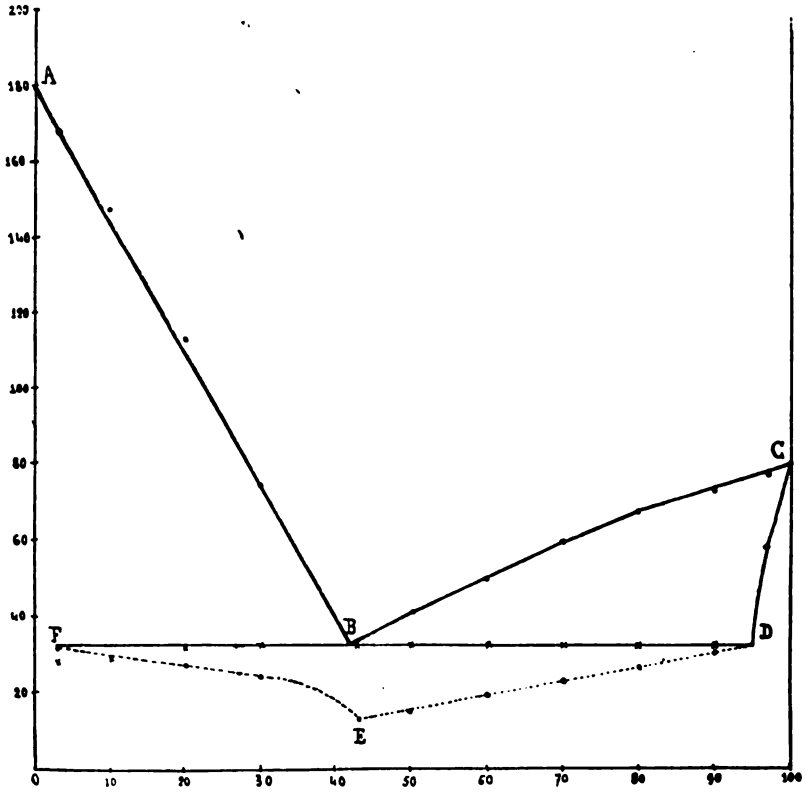
L'étude de la fusibilité des mélanges de naphtalène et de camphre, en toutes proportions, m'a conduit à des conclusions différentes de celles de M. Girard.

La méthode employée est la suivante : des poids connus de naphtalène et de camphre ont été portés à une température suffisante pour que la masse soit entièrement à l'état liquide : un agitateur permettait d'obtenir un mélange homogène dans toutes ses parties ; on laisse refroidir ; la lecture, à des intervalles de temps égaux, de la graduation d'un thermomètre plongé dans la masse, permet de construire la courbe du refroidissement.

Dans ces conditions expérimentales, on observe que si, à de la naphtaline pure, fondant à 80°, on ajoute des quantités progressivement croissantes de camphre, les points de solidification commençante baissent constamment depuis l'ordonnée 80° jusqu'à l'ordonnée 32°,5 pour laquelle le mélange contient environ 58 molécules de camphre pour 42 molécules de naphtalène, c'est-à-dire

(1) J. Girard, *Journ. de Ph. et de Chim.*, 5e série, t. 24, p. 105.

répond à la composition $(C^{10}H^{8})^{7}(C^{10}H^{16}O)^{0.666}$. Tous les points déterminés prennent place sur une courbe BC dont la concavité est tournée vers l'axe des x. Quant aux températures de solidification finissante, elles ont été trouvées sensiblement égales à 32°,5 en sorte qu'elles s'alignent sur une droite BD parallèle à l'axe des x. Toutefois, lorsque le mélange renferme plus de 95 molécules de naphtalène 0/0, la température de solidification finissante se relève brusquement suivant DC pour aboutir au point de fusion du naphtalène pur : les points de cette courbe DC ne peuvent être déterminés que si le système est soumis à un refroidissement très lent.



Lorsque, partant du camphre pur, fondant à 179°, on ajoute des quantités progressivement croissantes de naphtalène, on observe que les points de solidification commençante baissent régulièrement depuis l'ordonnée 179° jusqu'à l'ordonnée 32°,5 pour laquelle le mélange contient environ 58 molécules de camphre pour 42 de

naphtalène : tous les points déterminés se trouvent très sensiblement sur une même droite AB. Quant à la solidification finissante, elle se produit constamment encore à la température de 32°,5. Il faut remarquer cependant que si la masse renferme des doses massives de camphre, l'observation des points de solidification finissante est un peu délicate : lorsque le liquide camphre-naphtalène est abandonné au refroidissement, du camphre se solidifie tout d'abord sous la forme d'une gelée consistante, l'agitation est impossible et il devient difficile de se mettre à l'abri de toute surfusion ; lorsqu'on amorce la masse avec une parcelle du cristal, la cristallisation chemine lentement à travers la gelée formée et les indications du thermomètre n'ont sans doute qu'une valeur relative. Toutefois, les écarts observés ne dépassent pas 3 à 4 degrés dans cette région particulière et, sous la réserve que je viens d'indiquer, on peut dire que les points de solidification finissante sont tous sur une même parallèle à l'axe des x.

Je n'ai pu explorer avec précision la région comprise entre l'abscisse O et l'abscisse correspondant à la composition du mélange : Camphre 97 molécules, naphtalène 3 molécules ; la courbe des points de solidification finissante, très peu inclinée sur l'axe des ordonnées, si toutefois elle existe, se relève avec une telle rapidité que sa détermination par points ne m'a pas été possible.

On sait que si on désigne par α l'angle formé par la tangente à la courbe de refroidissement avec l'horizontale passant par le point de solidification de l'eutectique, par τ la durée de solidification de cet eutectique et par P le poids total du mélange, la fraction relative d'eutectique dans le mélange est égale à : $K \frac{\tau \, tg \, \alpha}{P}$, K étant une constante définissant les conditions de rayonnement. Si on porte en abscisse la composition moléculaire du mélange initial, et en ordonnée la valeur trouvée de $\frac{\tau \, tg \, \alpha}{P}$, on observe que les résultats obtenus viennent se ranger sur une courbe F E D, l'ordonnée du point E étant 0.49, la portion E D étant une droite et la portion E F une courbe tangente vers F à la ligne des points de solidification finissante : pour cette dernière partie, il se peut que la détermination expérimentale de τ soit faussée légèrement par la difficulté de cristallisation de l'eutectique dans la masse gélatineuse que donne le camphe solidifié.

Le tableau suivant donne les résultats numériques obtenus :

Composition moléculaire p. 100 du mélange.		Température de solidification commençante.	Température de solidification finissante.	Fraction relative d'eutectique à une constante près.
En naphtalène.	En camphre.			
100	0	80°	»	»
97	3	77,2	58°	0
90	10	72,8	30	0,014
80	20	67	32,3	0,145
70	30	59,2	32.3	0,26
60	40	49,5	32,3	0,33
50	50	41	32,5	0,44
42.7	57.3	33	32,5	0,49
30	70	74,5	32,3	0,19
20	80	113,5	31,5	0,11
10	90	147,5	28°,2 (surfusion)	0,09
3	97	167	28° (surfusion)	très faible
0	100	179	»	»

Ces résultats montrent nettement que le camphre ne donne pas avec le naphtalène de composé défini.

Lorsqu'on laisse refroidir un mélange liquide de camphre et de naphtalène, on observe, tout au moins pendant le 1er stade du refroidissement, des phénomènes différents suivant que la masse est riche en naphtalène ou en camphre. Si le mélange contient plus de 42 molécules de naphtalène 0/0, on observe tout d'abord la précipitation de longues lamelles transparentes, d'un aspect nacré : ce sont des cristaux mixtes ; et enfin, dans le voisinage de 32°,5, le tube est envahi par de petits cristaux blancs, très différents comme aspect des précédents et constitués par un eutectique. L'expérience est très démonstrative et, par le seul examen du mélange, on peut affirmer ou non l'existence d'un eutectique dans le tube.

Si le mélange contient plus de 58 molécules de camphre 0/0, on observe pendant la durée du refroidissement, d'abord la solidification du camphre sous la forme d'une gelée semi transparente, renfermant moins de 3 molécules 0/0 de naphtalène, si toutefois elle en contient ; cette solidification est accompagnée d'une notable diminution de volume ; et, enfin, la cristallisation de l'eutectique sous un aspect identique à celui qui a été décrit plus haut. Il n'y a même pas dissolution solide bien sensible des deux corps l'un dans l'autre.

J'indiquerai prochainement les résultats obtenus par l'étude des systèmes camphre-benzène et camphre-anthracène.

(Faculté des Sciences de Lille.)

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Nouvelles contributions à l'étude des solutions (III). **Relation entre la densité et la polarisation rotatoire magnétique des mélanges binaires ; F. SCHWERS** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 101-107; 5.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 1072.

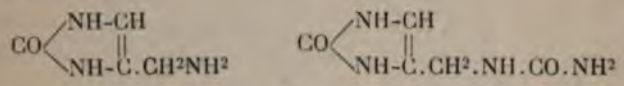
Nouvelles contributions à l'étude des solutions (IV). **Densité, rotation magnétique et réfraction chez les mélanges binaires dissociés; F. SCHWERS** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 108-115 ; 5.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 1077).

Quelques observations sur l'action du perhydrol sur les α-dicétones ; J. BŒSEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 142-147 ; 5.1911). — Hollemann a montré que les acides α-cétoniques, oxydés par H^2O^2, se transforment en acides monobasiques contenant un atome de C en moins (*Bull.* (3), t. **32**, p. 1101) ; toutefois l'ac. triméthylpyruvique, qui provient de l'oxydation de la pinacoline, ne fournit que 40 0/0 du R' théorique en ac. pivalique, le reste étant oxydé plus profondément avec production de composés qui présentent l'odeur de l'ac. isobutyrique. L'ac. triméthylphénylglyoxylique symétrique $C^6H^2(CH^3)^3_{2.4.6}.CO.CO^2H$, par contre, se transf. en ac. triméthylbenzoïque, quand on l'oxyde par H^2O^2. Sous l'influence de ce réactif, le diacétyle ne fournit que de l'ac. acétique, tandis que l'ac. oxalique n'est attaqué que lentement à chaud et que l'oxamide, l'oxanilide et l'ac. oxanilique restent à peu près inaltérés. La β-naphtoquinone est oxydée en ac. o-carboxycinnamique ; l'ac. stéaroxylique $C^{18}H^{32}O^4$ est oxydé quantitativement en ac. azélaïque et ac. pélargonique. M. SOMMELET.

Sur l'acétylation de quelques acétamides substituées ; A. P. N. FRANCHIMONT et **J. V. DUBSKY** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 183-185 ; 6.1911). — Les N-méthyl et N-éthylacétamides, chauffées plusieurs heures avec l'anh. acétique, fournissent les méthyl- et éthyldiacétamides ; dans les mêmes conditions, la diacétyléthylène-diamine $CH^3.CO.NH.CH^2.CH^2.NH.CO.CH^3$ fournit un *dér. tétracétylé* $(CH^3.CO)^2N.CH^2.CH^2.N(CO.CH^3)^2$, crist. (alcool + *$C^2H^4O^2$ en petite quantité*) *f. à 156-157°*. M. SOMMELET.

Sur quelques dérivés de la diamino-acétone ; A. P. N. FRANCHIMONT et **J. V. DUBSKY** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 177-182 ; 6.1911). — Le chlorhydrate de diamino-acétone, traité en sol. hydroalcool. par $ClCO^2C^2H^5$ en présence de CO^3Na^2, fournit l'*acétone-diuréthane éthylique* $CO(CH^2.NH.CO^2C^2H^5)^2$, feuillets (eau) f. à 136-137°, très sol. alcool, eau chaude, peu sol. éther. L'anh. acétique seul est sans action ; en présence de $ZnCl^2$, il donne un *diacétylé* $CO[CH^2.N(COCH^3)CO^2C^2H^5]^2$, aig. (éther + éther de pétrole) f. à 61-62° ; NO^3H fumant conduit au *dinitré* $CO[CH^2.N(NO^2)CO^2C^2H^5]^2$, aig. (alcool) f. à 56-57°. *Tétracetyldiamino-acétone* $CO(CH^2.N(COCH^3)^2$ (diamino-acétone ou diacétylamino-acétone + anh. acétique bouillant), aig. (alcool + $C^2H^4O^2$ en petite quantité) f. à 98-108°. M. SOMMELET.

Sur les produits de la réaction du chlorhydrate de la diamino-acétone avec l'isocyanate potassique ; amino- et uréidométhyléthylène-uréine ; A. P. N. FRANCHIMONT et **J. V. DUBSKY** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 186-203 ; 6.1911). — D'après L. Rügheimer et E. Mischel (*D. ch. G.*, t. **26**, p. 1567), la diamino-acétone (1 mol.), réagissant sur CONK (2 mol.), donne la comb. $CO.(CH^2.NH.CO.NH^2)^2$, qui, étant instable, perd NH^3 dès la T ordinaire en se transformant en un biuret $CO<\begin{smallmatrix}CH^2\text{-}NH\\CH^2\text{-}NH\end{smallmatrix}>CO$; les auteurs, ayant repris cette réaction, constatent que la diamino-acétone (1 mol.) réagit avec 1 mol. CONK en produisant l'*aminométhylène-uréine* (I) et avec 2 mol. en donnant l'*uréidométhyléthylène-uréine* (II) :



Chlorhydrate d'aminométhyléthylène-uréine (chlorhydrate de diamino-acétone + CONK ou CONAg en sol. aq.), aig. (eau) se déc. vers 205°, insol. alcool, éther, essence de pétrole, benzène, $CHCl^3$, éther acétique, peu sol. CH^3OH bouillant, $C^2H^4O^2$, acétone ; *azotate* (chlorhydrate + NO^3Ag en liq. aq.), aig. (eau + alcool) se déc. à 205-210° ; *sulfate acide* (chlorhydrate + SO^4H^2), crist. se déc. vers 180° ; *sulfate neutre* (sulfate de diamino-acétone + isocyanate de Pb), aig. se déc. à T > 270°. *Dér. tétracétylé de l'aminométhyléthylène-uréine* $C^4H^3ON^3(CO.CH^3)^4$ (chlorhydrate d'aminométhyléthylène-uréine + $CH^3.CO^2Na$ + anh. acétique bouillant), crist. quadratiques (alcool acétique) f. à 163-164°, sol. C^6H^6, éther acétique, acétone, insol. essence de pétrole. *Carboxyméthylamino-*

méthyléthylène-uréine $C^4H^6ON^3.CO^2CH^3$ (chlorhydrate de l'amine + $ClCO^2CH^3$ + CO^3Na^2 en sol. aq.), paillettes (alcool) f. à 238° (déc.) ; *dér. acétylé* (uréthane + anh. acétique bouillant, 5 min.), aig. (éther acétique) f. à 215° (déc.) ; *dér. diacétylé* (uréthane + anh. acétique bouillant pendant 1 h.), aig. (éther acétique) f. à 126°. *Carboxyéthylaminométhyléthylène-uréine* $C^4H^6ON^3.CO^2C^2H^5$, crist. (alcool) f. à 208°, insol. éther et éther acétique; *dér. mono-acétylé*, aig. (éther acétique) f. à 213° (déc.), insol. C^6H^6 et essence de pétrole, sol. acétone ; *dér. diacétylé*, aig. (éther acétique) f. à 101-102°. *Uréido-méthyléthylène-uréine* (II) (chlorhydrate de diamino-acétone, 1 mol. + CONK ou CONAg, 2 mol. en sol. aq.), paillettes (eau) jaunissant à 220° et se déc. à 240-248°, sol. eau chaude, peu sol. eau froide, alcool et éther, insol. pyridine, difficilement sol. $C^2H^4O^2$ bouillant ; ppte par $HgCl^2$ en blanc, par NO^3Ag en jaune en liqueur ammoniacale, et par $(NO^3)^2Hg$. L'acétylation conduit au dér. tétracétylé de l'amino-méthyléthylène-uréine. M. SOMMELET.

Recherches sur la formation simultanée des produits de substitution du benzène (XV) ; **A. F. HOLLEMANN. Recherches quantitatives sur l'introduction d'un atome d'halogène dans le phénol ; I. J. RINKES** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 48-100 ; 5.1911). — (Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 970). En vue de déterminer les proportions relatives dans lesquelles se forment les dérivés de substitution halogénés du phénol, les auteurs ont d'abord déterminé les propriétés des phénols halogénés purs, puis les points de solidification de mélanges en proportions connues des o- et p-bromophénols, des o- et p-chlorophénols et des o- et p-iodophénols. La chloruration et la bromuration du phénol, s'effectuant sans formation du dérivé méta, les proportions relatives des dérivés ortho et para formés dans ces 2 cas résultaient de la comparaison des points de solidification des mélanges isolés avec ceux des mélanges en proportions connues : 1° *Bromuration du phénol.* Effectuée sans solvant, ou bien en présence de CS^2, H^2O, CCl^4 ou $C^2H^4O^2$, et à différentes T, la bromuration fournit, en même temps qu'une faible quantité de produits polybromés, les o- et p-bromophénols ; leurs quantités relatives sont indépendantes du solvant employé et ne dépendent que de T, qui, en s'élevant, favorise la formation de l'o-bromophénol ; 2° *Chloruration du phénol.* Effectuée sans solvant, elle fournit une proportion assez considérable d'o-chlorophénol, environ 50 0/0 ; la T n'influe pas beaucoup ; 3° *Ioduration du phénol.* L'action de I sur le phénol avec transf. en mono-

iodophénols ne s'effectuant pas de façon totale, mais s'accompagnant de la production de poly-iodophénols, n'a pas permis de conclusions d'ordre quantitatif. *o-Iodophénol* (transformation de l'o-nitraniline en o-nitro-iodobenzène, réduction de ce dernier par Fe + HCl, puis diazotation de l'o-iodaniline ainsi obtenue), se solidifie à 40°,4, $D_{80} = 1.8757$; le *p-iodophénol* se solidifie à 92°, $D_{112.1} = 1.8573$. M. SOMMELET.

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts ; J. BŒSEKEN et D. A. WITTOP-KONING (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 116-136 ; 5.1911). — Les auteurs ont fait réagir S^2Cl^2 sur le benzène, le toluène et le chlorobenzène, en présence de $AlCl^3$ et ils ont déterminé quelles étaient les quantités formées de H^2S et de S libre en vue d'établir si la formation de $(C^6H^5)^2S$, est primaire ou résulte d'une transf. du disulfure de phényle produit en 1er lieu. M. SOMMELET.

La réaction de Friedel et Crafts ; J. BŒSEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 148-150 ; 5.1911). — La condensation par $AlCl^3$ exige, en dehors de la présence du catalyseur, celle d'une mol. non saturée, comme celle de C^6H^6, et celle d'une mol. susceptible, sous l'action activante du catalyseur, de former une comb. d'addition avec la mol. précédente. La réaction n'est possible que grâce à une mise en liberté d'énergie ; le 1er effet consiste dans l'entrée en jeu des 2 mol. avec le catalyseur, d'où résulte la synthèse. Mais dans le cas de dér. benzéniques, le produit d'addition (dér. dihydrobenzénique), riche en énergie a une grande tendance à retourner au type benzénique avec perte d'un composé binaire (le plus souvent HCl) et mise en liberté d'énergie. Le produit d'addition est donc très instable et cette particularité empêche son facile isolement. M. SOMMELET.

Sur un dinaphtothiophène ; LANFRY (*C. R.*, t. **152**, p. 1254 ; 5.1911). — L'auteur a déjà indiqué (*Bull.* (4), t. **9**, p. 1045) dans l'action de S sur le naphtalène au rouge, la formation d'un corps $C^{20}H^{12}S$ crist. en écailles nacrées, F. 250°,5 (corr.), Eb. = > 440°, sol. C^6H^6 bouillant, $CHCl^3$, CCl^4, peu sol. ac. acétique, acétone, CS^2, C^6H^6 à froid. L'oxydation de ce corps donne de l'ac. o-phtalique. Traité par Br, il forme un *dér. hexabromé* non crist., F. 260°, dont l'oxydation fournit l'ac. dibromo-3.6.o-phtalique. L'action de NO^3H bouillant donne un *dér. tétranitré*, jaune orangé, F. 210°, peu sol. C^6H^6, très peu sol. alcool, sol. acétone. R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 JANVIER 1912.

Assemblée générale.

Présidence de M. BÉHAL, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non-résidents :

M. BRUSTIER, pharmacien de 1er classe, à Toulouse (Haute-Garonne).

M. A. JOUNIAUX, préparateur à la Faculté des Sciences, 103, rue Barthélemy Dèlespaul, à Lille (Nord).

M. O. HŒNIGSCHMID, professeur à la Deutsche technische Hochschule, à Prague (Bohéme).

M. DE MONTMOLLIN, assistant au Laboratoire de Chimie de l'Université, à Neuchâtel (Suisse).

M. J. KHOURI, pharmacien-chimiste de l'Université de Paris, 4, rue de France, à Alexandrie (Egypte).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. Ph. CANFRÈRE, ingénieur-chimiste, 174, rue du Temple, Paris, présenté par MM. HÉBERT et MOOG.

M. Ch. LORMAND, pharmacien, 133, rue du Faubourg-du-Temple, Paris, présenté par MM. LEBEAU et DEFACQZ.

M. BRIDEL, préparateur à l'Ecole supérieure de Pharmacie, Hôpital Laennec, présenté par MM. BOURQUELOT et HÉRISSEY.

M. BOITEAU, sous-chef des travaux à l'Ecole de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris, présenté par MM. HANRIOT et COPAUX.

Sont proposés pour être membres non-résidents :

M. P. Sarros, ingénieur-chimiste, chimiste à la Manutention militaire, à Toulouse (Haute-Garonne), présenté par MM. Sabatier et Murat.

M. le Dr L. Reuter, superintendant de l'Usine de la glycérine et chimiste en chef de *La Union*, S. A., Torréon, Coah. (Mexique), présenté par MM. Béhal et Freundler.

M. le Président fait part à la Société du décès récent de M. Lextreit et de M. Bousquet, membres de la Société chimique.

Elections.

M. Hanriot est élu Président de la Société chimique pour un an.

MM. Maquenne et Poulenc sont élus Vice-Présidents pour deux ans.

M. Valeur est nommé Secrétaire général pour trois ans.

M. Hébert est nommé Secrétaire pour deux ans.

MM. Béhal, Urbain, Blaise, Tiffeneau et Freundler sont nommés membre du Conseil résidents pour trois ans.

MM. Buisine, Barbier et Vèzes sont nommés membres du Conseil non-résidents pour trois ans.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 19 DÉCEMBRE 1911.

Présidence de M. Pascal, *président.*

M. Lambling présente au nom de M. Bouchez deux notes ayant trait, l'une au dosage de l'urée dans l'urine, et l'autre à la clarification de l'urine en vue de la recherche de l'albumine. Dans la première, M. Bouchez montre que, dans le dosage de l'urée d'après Folin, on peut en toute sécurité substituer au chlorure de magnésium le chlorure de lithium recommandé par N. L. G. de Saint-Martin et dont l'emploi est, en effet, beaucoup plus commode. Il n'y a nullement à craindre, contrairement à ce que soutiennent les

auteurs allemands, qu'en présence de la lithine, il se produise une hydrolyse plus étendue qu'avec la magnésie. Dans la seconde note, M. Bouchez établit que lorsqu'on clarifie une urine albumineuse avec des poudres inertes, comme le talc, on précipite toujours une partie et parfois la totalité de l'albumine.

M. Lambling présente, en outre, une note de M. Vallée sur la valeur calorifique de quelques urines dans lesquelles on avait dosé la presque totalité des composés azotés, à savoir l'urée, l'acide urique, les purines, la créatininine et l'ammoniaque, tous composés représentant environ 95 0/0 de l'azote total. En retranchant de la chaleur de combustion totale de l'urine la chaleur de combustion des matériaux organiques dosés, on trouve que les matériaux organiques non dosés sont porteurs de 28,9 à 41,6 0/0 (moyenne 37,7 0/0) de la valeur calorifique totale. Dans les urines de jeune, la chaleur de combustion par gramme de matériaux non dosés s'est élevée jusqu'à $4^{cal},62$, alors que, pour les matériaux dosés, cette valeur ne dépasse pas $2^{cal},77$, ce qui indique la présence, dans le non dosé, de molécules très incomplètement dégradées.

M. Boulez rappelle sa méthode de dosage des alcools terpéniques tertiaires dans les essences, et a le plaisir de constater qu'elle paraît, d'après des travaux et des ouvrages qu'il cite, être adoptée par de nombreux chimistes.

Mais il fait remarquer que les modifications importantes, à son avis, qu'il y a apportées semblent avoir passé inaperçues de certains, quoiqu'elles aient été publiées de différents côtés. Il signale aussi le dosage du linalol de coriandre fait, pour la première fois, grâce à sa méthode, par analyse directe dans l'essence de coriandre et qui cadrerait bien avec les résultats obtenus dans l'extraction du corps par des moyens de distillation perfectionnés effectués sur des quantités considérables de cette essence.

M. Boulez, pour prendre date, et sans entrer dans les détails qu'il se réserve de donner plus tard, décrit encore la méthode d'analyse qu'il propose pour remplacer celle dont on se sert pour essayer les essences de citronelle, et qui n'est qu'une appréciation de l'essence par comparaison, consistant à acétyler l'essence et l'indice d'acétylation exprimé en géraniol fournissant la valeur de cette essence. Ce moyen a le défaut de ne pas donner la teneur de chacun des éléments principaux : le citronellol et le géraniol. On

pourrait avoir recours pour doser le citronellol à la faculté qu'il a de former des composés sulfonés solubles et pour le géraniol à celle de s'acétyler facilement ; mais les auteurs déclarent ce procédé non utilisable; la séparation entre la couche huileuse non combinée et celle du composé aldéhydique sulfoné dissous n'étant pas nette, par suite de la présence d'une couche intermédiaire et de granules en suspension. M. Boulez est arrivé en se servant d'un bisulfite neutre, c'est-à-dire sans acide sulfureux en excès et en observant certaines conditions opératoires, à séparer parfaitement les principes combinés d'une part, et de l'autre ceux qui ne sont pas rentrés en réaction et qui renferment les alcools. Il a donc, de cette façon, déterminé les aldéhydes et il suffit d'aciduler la partie restante pour obtenir les alcools. Les chiffres qu'il cite sont très probants à cet égard. Il lui semble qu'il faut adopter sans hésitation cette méthode; l'avantage à connaître la richesse en citronellol et en géraniol étant supérieur à celui de n'avoir qu'une évaluation de l'essence, car ces principes ont en outre des caractères spéciaux qui peuvent présenter un intérêt particulier pour l'usage à faire de l'essence, sans compter que le résultat est une véritable analyse du produit.

M. Er. Gérard, poursuivant ses recherches sur l'étude chimique des lipoïdes, montre, contrairement à l'opinion de Grigaux, que l'extraction des lipoïdes contenus dans les tissus et organes animaux est complète par simple extraction méthodique à l'éther, à la condition d'effectuer une dilacération complète des tissus, une dessiccation absolue du mélange de la pulpe avec du sable ou du plâtre et de se servir d'éther anhydre. Le fait de dessécher les organes à une température de 100° suffit pour libérer les lipoïdes de leurs combinaisons « lipoprotéïdes ».

M. Gérard communique ensuite ses recherches sur la composition chimique des lipoïdes en rapport avec leur mode de préparation.

Ce nom de lipoïdes est donné aux parties constituantes des cellules extraites par les dissolvants des graisses, éther, benzine, éther de pétrole, etc... De nombreux travaux ont été entrepris sur les produits fondamentaux des lipoïdes (cholestérine, phosphatides et graisses), mais on n'a pas encore suffisamment étudié les modifications qu'apporte, dans la composition des lipoïdes, l'emploi de tel ou tel dissolvant agissant sur des organes frais, soit sur des organes autolysés à des degrés divers. Dans cette première note, M. E. Gérard donne les modifications que subissent

les lipoïdes au point de vue de leur acidité totale et de leur teneur en acide formique, par suite du phénomène de l'autolyse.

A cet effet, les lipoïdes sont extraits d'abord de la rate et du foie de mouton, immédiatement après la mort de l'animal, puis d'une autre partie de ces mêmes organes soumis à une autolyse de vingt-quatre heures à la température de 18° en présence de chloroforme (autolyse aseptique). Pour chacun de ces lipoïdes, on a déterminé l'acidité totale et dosé l'acide formique.

Les résultats sont les suivants :

	Acidité exprimée en HCl.	Acide formique.
Lipoïdes du foie non autolysé.....	4.08 %	0.03 %
— du foie autolysé.....	5.58	0.102
— de la rate non autolysée....	3.30	0.070
— de la rate autolysée.....	5.07	0.144

Par le fait de l'autolyse, même aseptique, l'acidité des lipoïdes augmente ainsi que le taux de l'acide formique produit dans ce processus. Ce dernier acide n'est pas seul produit ; on sait qu'il se forme aussi, dans ces conditions, de l'acide lactique (Magnus Lévy) qui se retrouve dans les lipoïdes extraits par l'éther. C'est alors qu'intervient l'importance du choix du dissolvant pour la préparation des lipoïdes (destinés à l'expérimentation physiologique) et dont la composition et surtout l'acidité varieront, non seulement par suite de l'autolyse, mais aussi avec la nature du dissolvant choisi, éther, éther de pétrole, benzine, chloroforme, etc...

M. P. Pascal indique qu'en faisant réagir les chlorures métalliques ou métalloïdiques sur les dérivés magnésiens du naphtalène, du cyclohexane et du phénylacétylène, il a préparé, avec de bons rendements, un certain nombre de dérivés organo-métalliques.

Dans tous les cas étudiés, au dérivé MX^n correspondent les composés organométalliques MR^n, sauf pour le plomb qui s'est toujours montré tétravalent en combinaison organique, et dont les dérivés se forment avec dépôt de plomb métallique, suivant l'équation :

$$2PbCl^2 + 4RMgBr = Pb + PbR^4 + 2MgBr^2 + 2MgCl^2$$

Les dérivés du naphtalène sont des solides cristallins, incolores, solubles dans la benzine, la pyridine, etc.; très stables, fondant à l'air sans altération, sauf le dérivé plombique. On peut les nitrer et les sulfoner. On a obtenu en particulier :

$Sn(C^{10}H^7)^4$ (F. 203°) et $Pb(C^{10}H^7)^4$ (F. 215°)

Quand on veut préparer le composé $Si(C^{10}H^7)^4$, on l'obtient souillé d'une quantité très importante des corps $SiCl^2(C^{10}H^7)^2$ et $SiCl^3(C^{10}H^7)$ que l'eau décompose en $SiO(C^{10}H^7)^2$ et $SiO(OH)(C^{10}H^7)$.

Les dérivés du cyclohexane sont beaucoup plus facilement fusibles et solubles; ils se décomposent facilement avec libération du métal et formation de dicyclohexyle; le dérivé plombique $Pb(C^6H^{11})^4$ s'oxyde facilement avant de fondre.

On a obtenu encore : $Sn(C^6H^{11})^4$ (F. 107°) et $Hg(C^6H^{11})^2$ (F. 78°), ce dernier décomposable même à froid et en solution étendue.

Les dérivés du phénylacétylène cristallisent facilement, s'oxydent lentement à l'air, à température élevée, et sont décomposés lentement par l'eau ou l'alcool bouillant ; ils fusent au-dessus de leur point de fusion avec dégagement de noir de fumée. On a préparé en particulier :

$$Hg(C{\equiv}C\text{-}C^6H^5) \quad (F.\ 125°)$$

$$Sn(C{\equiv}C\text{-}C^6H^5)^4 \quad (F.\ 183°) \qquad \text{et} \qquad Si(C{\equiv}C\text{-}C^6H^5)^4 \quad (F.\ 178°)$$

En général, pour les corps précédents, la résistance à la chaleur et l'inaltérabilité à l'air vont en décroissant au fur et à mesure que croît le poids atomique de l'élément non organique.

M. Jouniaux a étudié la fusibité des mélanges de naphtalène et de camphre en toutes proportions. Les résultats de cette étude sont les suivants : Lorsque à du camphre pur, fondant à 179°, on ajoute des quantités progressivement croissantes de naphtalène, on observe que les points de solidification commençante baissent régulièrement depuis l'ordonnée 179° jusqu'à l'ordonnée 32°,5 pour laquelle le mélange contient environ 50 molécules de camphre pour 42 de naphtalène, c'est-à-dire répond sensiblement à la composition $(C^{10}H^8)^7(C^{10}H^{16}O)^{9\cdot665}$. Si, à du naphtalène pur, fondant à 80°, on ajoute des quantités progressivement croissantes de camphre, les points de solidification commençante baissent constamment depuis l'ordonnée 80° jusqu'à l'ordonnée 32°,5 pour laquelle le mélange présente la même composition que précédemment.

Quant aux températures de solidification finissante, elles sont toutes sensiblement égales à 32°,5 ; toutefois, lorsque le mélange contient plus de 95 molécules 0/0 de naphtalène, la température de solidification finissante se relève brusquement pour aboutir au point de fusion du naphtalène pur.

Il n'y a donc pas formation d'une combinaison définie, et le composé $(C^{10}H^{8})^{7}(C^{10}H^{16}O)^{10}$, signalé par M. Girard et fondant à 32°,5, n'est autre chose que l'eutectique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 18. — La fluorescéine comme révélateur du brome ; par M. A. LABAT.

(13.1.1912)

Sous ce même titre, M. Baubigny m'adresse des reproches que je ne crois pas avoir mérités. Il s'agit, en effet, d'un malentendu dont il faut chercher les causes dans une mauvaise interprétation de notes préliminaires nécessairement incomplètes sur un travail que je prépare depuis longtemps sur la présence du brome dans les organes de l'homme.

Je dois dire de suite que je n'ai jamais songé à critiquer le beau travail de M. Baubigny que j'admire sans réserves. D'ailleurs, je crois l'avoir fait comprendre dans toutes les notes que j'ai publiées sur la question et la meilleure preuve en est dans l'emploi que j'en fais pour mes propres recherches. Je n'ai pas voulu dire, non plus, que cet auteur ne sait pas manier sa réaction. Mais ce que je puis dire, c'est que Baldi n'a pas su la manier. Voici, en effet, comment opère ce dernier (1) : « La substance est réduite à l'état de charbon, dans une capsule en argent ou en porcelaine, en présence d'une solution concentrée de soude. Puis elle est incinérée avec précautions après addition de $NO^{3}K$. Les cendres sont solubilisées par l'eau. La solution est évaporée à sec après filtration. Le résidu sec, pulvérisé, est épuisé par l'alcool à 90° à chaud ; les iodures et bromures sont ainsi enlevés avec très peu de chlorures. L'alcool est chassé au bain-marie. Le résidu est traité par une solution de $MnO^{4}K$ à 8-10 0/0 en portant à 100° ; on ajoute suffisamment de $MnO^{4}K$ pour que le tout reste d'un beau rouge ; on refroidit ; *on acidule légèrement par l'acide sulfurique...* » Je ne vais pas plus loin dans la citation. En effet, Baubigny et Rivals recommandent bien d'opérer en milieu neutre. Or, si on acidule avec $SO^{4}H^{2}$,

(1) *Archives italiennes de biologie*, t. 29, 1898.

outre l'acide des bromures et des chlorures, un peu de l'acide iodique de l'iodate formé sera mis en liberté et, en présence de MnO^4K, un courant d'air entraînera, comme je m'en suis assuré, un mélange de chlore, de brome et d'iode. Dès lors la coloration rose que prendra le papier à la fluorescéine perdra tous ses caractères de spécificité.

Voilà pourquoi, une telle erreur ayant été introduite dans la méthode, j'ai pu dire que la question de la présence du brome dans les organes de l'homme restait encore sans solution, car je n'insiste pas dans cette courte réponse sur les résultats obtenus grâce à de vieilles méthodes que M. Baubigny qualifie à juste titre d'insuffisantes et surannées, on pourrait même ajouter non spécifiques.

Aussi, pour résoudre le problème que je me proposais, j'ai voulu employer d'une part une réaction très sensible et spécifique du brome et, d'autre part, un mode de libération de cet halogène autre que celui de Baubigny, l'on verra pourquoi tout à l'heure.

En ce qui concerne le premier point, la réaction à la fluorescéine est actuellement la seule qui donne complète satisfaction. C'est pourquoi j'ai débuté par en faire une étude aussi complète que possible dans une série de notes publiées dans le *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*. C'est dans la première de ces notes que se trouve la phrase incriminée par M. Baubigny par laquelle il a pu se croire atteint, et que je parle pour la première fois de l'objection faite par Pribram à la *réaction*. Mais dans toute cette partie de mon travail, je n'ai considéré absolument que la diagnose du brome libre, indépendamment de tout mode de libération ; c'est pourquoi j'ai du envisager aussi les cas où cet halogène se trouve mélangé à l'iode et au chlore, soit en solution, soit dans une atmosphère ; c'est pourquoi enfin, à un point de vue très général, j'ai préféré la réaction en milieu liquide qui ajoute, à la coloration obtenue, le caractère spécifique du spectre étudié par Le Royer (1) et permet, pour les traces de brome, une estimation colorimétrique plus facile et seule possible dans l'occasion. Tout cela ne veut pas dire que l'usage du papier réactif ne soit ni commode, ni spécifique quand on emploie rigoureusement le procédé intégral de Baubigny et Rivals.

Quelle que soit la façon dont j'ai opéré, je n'ai jamais voulu ravir à M. Baubigny l'honneur d'avoir introduit cette réaction dans

(1) Dans le mémoire des annales de chimie que j'ai eu en mains, j'avais lu L. Royer, *Annalen der Chemie*, t. **238**, p. 360.

la science (1). Toutes les fois que j'en ai parlé, c'est lui que j'ai nommé et je n'ai pas le désir, même le plus secret, que mon nom soit substitué au sien.

Mais, en revanche, je revendique le fait d'avoir signalé le premier l'emploi de cette réaction en milieu liquide. Cette modification permet, je le répète, un examen spectroscopique plus facile et des dosages colorimétriques seuls possibles quand on opère sur des traces de produits ; elle la rend en un mot, je ne dis pas plus simple, mais plus pratique et plus spécifique. L'usage du papier qui rosit aussi avec l'iode ne présente cette dernière qualité que si on emploie le procédé de Baubigny et Rivals ou tout autre procédé dans lequel le brome *seul* est libéré. Il n'en est pas de même, au moins dans d'assez larges limites que j'ai indiquées, si on opère avec une solution de fluorescéine. M. Baubigny m'en a concédé le droit ; moi, je m'en suis fait un devoir.

En ce qui concerne le mode de libération du brome, j'ai dit et je redis que je tiens celui de Baubigny et Rivals comme excellent. Si j'en ai employé un autre c'est d'abord pour posséder, outre la méthode de ces auteurs, un autre bon procédé (on n'a jamais trop de bons outils), ensuite, pour détruire complètement l'objection de Pribram.

Je sais bien, et je l'ai laissé voir, que cette dernière ne tient pas devant l'examen de chimistes de profession. Mais d'autres la liront, des médecins, des physiologistes et, ceux-ci, naturellement étrangers aux finesses de l'analyse chimique, pourront y ajouter foi. Or voici, traduite aussi littéralement que possible la phrase d'Egon Pribram (2) : « Il n'est pas étonnant que la caractérisation du brome par Baldi dans la glande thyroïde ait rencontré des incrédules, car celle-ci a été faite uniquement avec la fluorescéine-réaction, qui est aussi positive avec le chlore et particulièrement avec l'iode. »

Il faut avouer que, pour des lecteurs non avertis, si la réaction est visée, par contre-coup le procédé de libération se trouve atteint. C'est pourquoi, pour aller au devant de critiques même injustifiées, surtout injustifiées dirai-je, j'ai tenu à utiliser dans une série d'expériences un autre procédé que celui de M. Baubigny. Pour atteindre le but que je me propose, plus on peut accumuler de preuves et mieux cela vaut ; il ne s'agit pas, en effet, seulement

(1) Je dois reconnaître que M. Baubigny ne m'en accuse point ; mais je dis cela pour ceux qui pourraient le penser en dehors de lui.

(2) *Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. 49, p. 157 ; 1906.

d'entraîner la conviction, mais aussi de détruire certaines affirmations erronées ayant cours dans les milieux étrangers à la chimie.

Si, sur la foi d'une phrase empruntée à une note où seule la réaction était envisagée à un point de vue très général, M. Baubigny a pu croire que je l'avais taxé de ne pas savoir manier sa réaction, si d'autres l'ont pensé avec lui, j'ose espérer qu'ils seront à jamais détrompés par mes explications sans équivoque, nettes et loyales.

N° 19. — Étude de la solubilité du perchlorate de nickel et du perchlorate de cobalt; par MM. H. GOLBLUM et F. TERLIKOWSKI.

(20.11.1911)

Nous nous sommes proposé tout d'abord de fixer quelques points principaux du diagramme complet de solubilité, comportant la courbe de solubilité du point de fusion jusqu'au point cryohydratique, et la courbe de congélation des solutions depuis la température de congélation de l'eau pure jusqu'à son intersection avec la courbe de solubilité, qui est le point cryohydratique.

Cette étude se compose donc de trois parties différentes :

A. Les solubilités au-dessus de 0° ;

B. Les solubilités depuis 0° jusqu'au point cryohydratique ;

C. Les points de fusion de la glace dans les solutions de concentrations différentes.

A. — Solubilité aux températures au-dessus de 0°.

Toutes nos mesures à température constante au-dessus de 0° ont été effectuées dans un thermostat décrit récemment par MM. Golblum et Stoffella (1).

Explication des tables :

Q. Quantité pesée de solution prélevée et dissoute dans 100 cc ;
N. Nombre de cc. de cette solution pris pour le dosage ;
P_1. Poids de métal trouvé dans la quantité Q de solution ;
P_2. Poids de perchlorate correspondant à P_1 du métal ;
P_3. Poids de l'eau trouvée par différence ($P_3 = Q - P_2$) ;
P. Poids de perchlorate anhydre dans 100 cc. (0/0) ;
t. Durée d'agitation exprimée en heures.

(1) *Journ. Chim. Phys.*, t. 8, p. 135 ; 1910.

TABLEAU VI.

Solubilité du perchlorate de nickel à 0°.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
1,0099	50	0,11748	0,5156	0,4943	104,30	4
1,3358	50	0,1557	0,6833	0,6520	104,80	7

TABLEAU VII.

Solubilité du perchlorate de cobalt à 0°.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
1,4822	50	0,16978	0,7422	0,7400	100,30	4
1,2110	50	0,1388	0,6054	0,6056	99,97	7

TABLEAU VIII.

Solubilité du perchlorate de nickel à 7°,5.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
1,5837	50	0,1862	0,8174	0,7663	106,67	4
0,7374	50	0,0868	0,3809	0,3565	106,86	7

TABLEAU IX.

Solubilité du perchlorate de cobalt à 7°,5.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
1,3254	50	0,15312	0,6694	0,6569	102,01	4
1,7435	50	0,2012	0,8795	0,8640	101,80	7

TABLEAU X.

Solubilité du perchlorate de nickel à 18°.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
1,8205	25	0,2172	0,9532	0,8673	109,90	7
1,3715	25	0,1637	0,7184	0,6531	110,20	12

TABLEAU XI.

Solubilité du perchlorate de cobalt à 18°.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
1,7631	25	0,2052	0,8971	0,8660	103,60	7
1,6783	25	0,1957	0,8556	0,8227	104.01	12

TABLEAU XII.

Solubilité du perchlorate de nickel à 26°.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
1,1553	25	0,13906	0,6103	0,5450	112,00	7
1,1811	25	0,1424	0,6284	0,5527	112,30	12

TABLEAU XIII.

Solubilité du perchlorate de cobalt à 26°.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
1,0294	25	0,1252	0,5473	0,4821	113,5	7
1,4188	25	0,1724	0,7536	0,6652	113,4	12

TABLEAU XIV.

Solubilité du perchlorate de nickel à 45°.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
1,0105	25	0,1248	0,5476	0,4629	118,30	7
1,7320	25	0,2144	0,9409	0,7911	118,90	12

TABLEAU XV.

Solubilité du perchlorate de cobalt à 45°.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
2,1141	25	0,2588	1,1314	0,9827	115,20	7
2,4209	25	0,2960	1,2940	1,1269	115,00	12

Les résultats de nos essais faits aux températures de 0° à 45°, contenus dans les tableaux ci-dessus, nous montrent que la solubilité de nos sels est très grande et que la température ne la modifie que très peu. On voit également que la saturation est atteinte en un temps relativement court car, le plus souvent, il suffisait de 4 heures d'agitation pour que l'équilibre s'établisse entre la solution et le corps solide.

Nous avons effectué quelques mesures de densité de nos solutions ce qui nous permettait également de nous assurer de l'invariance de nos solutions.

Nous nous sommes servis d'un pycnomètre adapté aux solutions saturées des sels, décrit par Meyerhoffer (1).

Ces pipettes à robinet, de capacité de 1 et de 3 cc., ont été préalablement calibrées au mercure et nous ont permis d'obtenir les résultats rigoureux, dont la précision était uniquement fonction de la température; nous avons filtré les solutions et fait la lecture de la pipette graduée à la température de l'expérience.

A cet effet, nous placions dans notre thermostat une longue éprouvette, allant jusqu'au fond, et dans laquelle nous suspendions la pipette à robinet, plongée dans la liqueur saturée de l'éprouvette à solubilité, par l'intermédiaire d'un tube de verre au bout duquel se trouvait l'appareil à filtration. Ce dispositif était laissé un temps suffisamment long dans cette sorte de manchon à air, et lorsque les températures étaient bien équilibrées, nous faisions monter lentement la liqueur claire dans la pipette, en ouvrant le robinet supérieur de la pipette, reliée à une trompe à eau.

Dans le tableau XVI, nous reproduisons les résultats de ces mesures. Toutes ces densités sont rapportées à l'eau à 4°.

TABLEAU XVI.

Température.	Densité de solution saturée en perchlorate de nickel.	Densité de solution saturée en perchlorate de cobalt
0°	1,5726	1,5639
7,5°	1,5755	1,5658
10°	1,5760	1,5670
35°	1,5841	1,5811
45°	1,5936	1,5878

1 *Zeit. f. Ph. Ch.*, t. 28, p. 466.

Solubilité du perchlorate de nickel et du perchlorate de cobalt aux températures au-dessous de 0°.

Avant d'aborder nos essais aux basses températures, nous avons commencé par expérimenter deux méthodes qui peuvent servir à obtenir des bains à température constante. La méthode préconisée par Mac Intosch est basée sur le refroidissement du toluène, contenu dans un vase de Dewar, au moyen de l'air liquide, qu'on fait arriver dans une petite éprouvette plongée dans le bain.

En réglant ainsi l'apport de l'air liquide et en agitant constamment le toluène, on arrive par cette méthode à n'avoir que des oscillations de température relativement très petites.

Il est à remarquer cependant que cette méthode demande une attention constante et est un peu mal commode quand il s'agit de maintenir la température constante durant plusieurs heures.

Nous avons préféré recourir à la méthode des températures cryohydratiques. Ces températures cryohydratiques, dont il est difficile d'avoir toutes les variations voulues, sont, cependant, faciles à réaliser dans des limites assez étendues.

L'avantage des méthodes des mélanges cryohydratiques consiste aussi en une technique très simple, permettant de maintenir la température rigoureusement constante pendant un temps très long.

On peut, comme nous l'avons fait, atteindre une précision plus grande pour une température cryohydratique, en laissant cristalliser un mélange cryohydratique d'une solution refroidie au-dessous de sa température cryohydratique.

En prélevant le mélange de glace et de sel ainsi obtenu, on arrive à avoir un mélange parfaitement homogène et très intime dans les proportions définies — ce qui constitue la condition fondamentale pour la réalisation des températures cryohydratiques.

Ce mélange, placé dans un récipient de Dewar, fond très lentement et peut, par conséquent, se conserver très longtemps.

Pour l'étude de la solubilité aux températures au-dessous de 0°, nous avons remplacé le procédé d'agitation décrit dans le chapitre précédent par un autre — celui qu'utilise l'agitateur de Meyerhoffer (1).

Cet agitateur, en forme de vis, passant dans une de nos éprou-

(1) *Zeit. f. Ph. Ch.*, t. 28, p. 466.

vettes à solubilité, placée dans le mélange réfrigérant, était actionné au moyen d'un moteur électrique.

Nous avons suivi, en outre, en ce qui concerne les prises, les analyses, etc., des solutions, la même méthode que précédemment.

Nous avons effectué les mesures de solubilité à deux températures au-dessous de 0° : une à — 21°,3, température cryohydratique du NaCl, et l'autre à — 30°,7 point cryohydratique du mélange de 13 p. NH^4Cl et 37,5 p. $NaNO^3$ pour 100 p. H^2O.

TABLEAU XVII.

Solubilité du perchlorate de nickel à — 21°,3.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.	t.
2,8980	20	0,3165	1,3893	1,5097	92,01	5
3,2661	20	0,3575	1,5734	1,6927	92,95	7

TABLEAU XVIII.

Solubilité du perchlorate de cobalt à — 21°,3.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P.	P.	t.
3,0577	20	0,3325	1,4535	1,6042	90,62	5
3,4909	20	0,3730	1,6392	1,8007	90,53	7

TABLEAU XIX.

Solubilité du perchlorate de nickel à — 30°,7.

Q	N.	P	P_2	P_3	[illegible]	[illegible]
4,1468	20	0,4475	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5
3,1628	20	0,3438	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

TABLEAU XX.

Solubilité du perchlorate [illegible] à [illegible]

Q	N.	P.	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3,2079	20	0,3335	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3,0779	20	0,3299	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Vu les grandes irrégularités qu'on observe dans les courbes de solubilité de nos deux sels entre les températures — 30,7 et + 45°, il était intéressant de savoir, à titre d'essais préliminaires, quel était l'état d'hydratation de nos deux sels aux températures relativement basses. Nous avons ainsi essayé de faire cristalliser les solutions de perchlorates de nickel et de cobalt à la température de — 21°,3 et d'en déterminer la constitution. Une solution assez concentrée d'un sel et de l'autre fut placée dans le mélange réfrigérant et y fut abandonnée pendant quelque temps. Les cristaux des sels qui n'ont pas tardé à se former étaient retirés rapidement à l'aide d'une spatule placée dans l'éprouvette et filtrés à la trompe. Le produit obtenu, placé dans un flacon à peser, fut pesé et analysé.

Dans les tableaux ci-dessous, nous reproduisons les résultats de ces essais, par lesquels on peut calculer facilement, comme plus haut, la quantité d'eau de cristallisation.

TABLEAU XXI.

Perchlorate de nickel.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	Nombre de molécules d'H^2O pour une molécule de $Ni(ClO^4)^2$.
1,1382	20	0,1575	0,6912	0,4470	9,27
1,1382	20	0,1590	0,6978	0,4404	9,03

TABLEAU XXII.

Perchlorate de cobalt.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	Nombre de molécules d'H^2O pour une molécule de perchlorate de cobalt.
1,9320	20	0,1725	1,1913	0,7407	8,9
1,9320	20	0,1720	1,1891	0,7429	8,9

Nous voyons ainsi que les deux perchlorates étudiés possèdent également la même composition à — 21°,3 et qu'à cette température, il se forme des cristaux à neuf molécules d'eau de cristallisation. Il est ainsi possible que, déjà dans les limites des tempéra-

tures étudiées, il y ait plusieurs hydrates stables dans les intervalles des températures déterminées, ce qui permettrait d'expliquer l'allure accidentée de nos courbes de solubilité.

Dans les tableaux qui suivent, nous avons résumé tous les résultats obtenus relativement à la solubilité et à la densité des solutions saturées de nos sels.

TABLEAU XXIII.

Perchlorate de nickel.

Température.	0/0 de métal.	0/0 de perchlorate anhydre.	Nombre de molécules de perchlorate dans 100 mol. d'eau.	Densité de la solution saturée.
— 30,7.....	20,505	89,98	6,2887	»
— 21,3.....	21,06	92,48	6,4314	»
0.....	23,55	104,55	7,3048	1,5726
7,5.....	24,32	106,76	7,4585	1,5755
18.....	25,06	110,05	7,6901	1,5760
26.....	25,55	112,15	7,8340	1,5841
45.....	27,02	118,60	8,2765	1,5936

TABLEAU XXIV.

Perchlorate de cobalt.

Température.	0/0 de métal.	0/0 de perchlorate anhydre.	Nombre de molécules de perchlorate dans 100 mol. d'eau.	Densité de la solution saturée.
— 30,7.....	19,02	83,14	5,6536	»
— 21,3.....	20,72	90,57	6,3211	»
0.....	22,90	100,13	6,9983	1,5639
7,5.....	23,35	101,92	7,1123	1,5658
18.....	23,75	103,80	7,2444	1,5670
26.....	25,95	113,45	7,9178	1,5811
45.....	26,33	115,10	8,0328	1,5878

Par ces déterminations des solubilités, nous avons fixé quelques points principaux de la courbe du diagramme où les solutions sont en équilibre avec le sel.

Dans le chapitre suivant, nous nous occuperons de la seconde courbe du diagramme, reliant les points de fusion de la glace

avec le point cryohydratique, et représentant les équilibres entre la glace et les solutions à différentes concentrations.

C. *Les points de congélation du perchlorate de cobalt et du perchlorate de nickel à différentes concentrations.*

L'étude de la seconde courbe du diagramme, où les solutions des sels se trouvent en équilibre avec la glace, consiste essentiellement en mesures cryoscopiques.

Cette courbe, comme nous l'avons fait observer plus haut, relie les différents points de congélation des solutions à concentrations variables.

C'est donc une courbe monovariante avec une phase solide, pouvant être considérée comme courbe de solubilité de la glace dans les différentes solutions salines. Cette courbe coupe la courbe de solubilité du sel en un point non-variant à deux phases solides — sel et glace — qui est le point cryohydratique du système.

Comme nous avons voulu surtout déterminer quelques points de congélation de solution relativement concentrées, nous n'avons pas pu utiliser la méthode de Raoult qui, dans des cas pareils, est entachée d'erreurs assez considérables, résultant de la variation de concentration d'une solution au cours de l'expérience même.

Nous avons ainsi recouru à la méthode préconisée tout d'abord par Nernst et élaborée ensuite dans ses détails par Roloff (1).

Cette méthode, consiste à trouver des concentrations d'une solution qui, à une température déterminée, est en équilibre avec la glace.

C'est donc une méthode analogue à celle des solubilités ordinaires.

Aussi avons-nous travaillé dans les mêmes conditions que pour nos mesures de solubilités à basse température.

Nous avons choisi trois températures d'expérience, obtenues, comme plus haut, par les mélanges cryohydratiques : ce furent les températures de — 10°,9, — 21°,3 et — 30°,7.

Les solutions, convenablement concentrées et contenues dans de larges éprouvettes, ont été placées dans les mélanges respectifs et agitées un temps suffisamment long.

C'est alors qu'on préleva une prise à l'aide d'une pipette spéciale (2) plongée durant toute l'expérience dans la solution.

(1) *Zeit. f. Ph. Ch.*, t. **18**, p. 572 ; 1895.
(2) ROLOFF, *loc. cit.*

Dans les tableaux ci-dessous, nous avons réuni, avec le même arrangement que pour les tableaux de solubilité, les résultats obtenus dans ces quelques recherches.

TABLEAU XXV.

Perchlorate de nickel T = — 10°,9.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.
1,7429	30	0,2677	1,1747	3,5682	32,92
3,7755	30	0,32801	1,4395	4,3360	33,19

TABLEAU XXVI.

Perchlorate de cobalt T = — 10°,9.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.
3,9624	25	0,2280	0,9740	2,9884	32,59
4,4871	25	0,2523	1,1051	3,3820	32,67

TABLEAU XXVII.

Perchlorate de nickel T = — 21°,3.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.
3.9725	30	0,2920	1,2815	2,6912	46,54
5,009	30	0,36266	1,5917	3,4092	46,68

TABLEAU XXVIII.

Perchlorate de cobalt T = — 21°,3.

Q.	N.	P_1.	P_2	P_3.	P.
5.8932	20	0,3990	1,7142	4,1490	42,04
4,5763	20	0,3085	1,3487	3,2276	41,79

TABLEAU XXIX.

Perchlorate de nickel T = — 30°,7.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.
3,0836	30	0,28824	1,2654	1,8182	69,60
4,3520	25	0,40832	1,7920	2,5600	70,00

TABLEAU XXX.

Perchlorate de cobalt T = — 30°,7.

Q.	N.	P_1.	P_2.	P_3.	P.
4,9227	25	0,4124	1,8228	3,0999	58,16
4,4278	25	0,3708	1,6209	2,8067	57,77

Nous voyons ainsi qu'aux températures étudiées, les solutions de nos sels en équilibre avec la glace sont relativement concentrées. Cet abaissement du point de congélation des solutions plus concentrées encore doit donc se poursuivre bien au-dessous de — 30°,7, pour aboutir à la température cryohydratique.

A titre d'essai préliminaire, nous avons essayé de déterminer cette température, sans toutefois pousser plus à fond cette recherche.

En utilisant la méthode de refroidissement graduel d'une solution déposant son sel, nous avons pu tracer la courbe de refroidissement d'une telle solution qui, dans les conditions de nos expériences, ne présente aucune particularité indiquant quelque combinaison moléculaire.

Nous avons pu poursuivre cette courbe jusqu'à la température où la glace commence à se déposer en même temps que le sel, ce qui se traduit par la constance de la température dans un intervalle de temps déterminé. Ces températures cryohydratiques de nos deux sels étaient respectivement :

de — 62°,20 pour le perchlorate de cobalt ;

de — 49°,00 pour le perchlorate de nickel.

Recherches cristallographiques.

Pour compléter la première partie de notre étude des perchlorates, nous avons voulu connaître également leurs propriétés cristallographiques.

Quelques perchlorates ont été déjà l'objet de recherches très détaillées — pour ne citer que le perchlorate de baryum — et presque tous cristallisent dans le système hexagonal. Pour étudier nos sels au microscope, nous avons fait des préparations sur les lamelles en laissant cristalliser lentement les solutions respectives sous une cloche à acide sulfurique. Les mesures qui suivent ont été gracieusement effectuées par M. René Sabot.

Perchlorate de cobalt.

Longs prismes hexagonaux, avec {1010} et {0001}, indice moyen 1.55 : $ng - np = 0.018$.

Rigoureusement uniaxe négatif.

Coloration rose pâle.

Polychroïsme faible : *ng*, rose pâle un peu jaunâtre. *np*, rose plus foncé.

Perchlorate de nickel.

Forme identique mais prismes plus allongés.

n, moyen 1.55 : $ng - np = 0.016$.

Couleur bleu vert.

Polychroïsme très faible : *ng*, vert ; *np*, vert bleuâtre plus foncé.

Perchlorate de chrome.

Forme identique, prismes plus trapus.

n, moyen 1,55 : $ng - np = 0.035$.

Couleur brun vert pâle ; polychroïsme presque inappréciable : *ng* foncé, *np* pâle.

Perchlorate de zinc.

Cristaux cubiques, grains parfaitement octaédriques disposés en dentrites et en trémies ;

n, moyen = 1.50.

Résumé.

Nous pouvons résumer [illegible] obtenus au cours de ces recherches [illegible] poursuivre, en vue d'examiner [illegible] différents hydrates de perchlorates [illegible] rapport à leur solubilité, [illegible] chimiques, comme [illegible]

1° Des quatre perchlorates préparés, [illegible]

nickel, de cobalt et de chrome qui ont des propriétés cristall graphiques très rapprochées, cristallisant dans le système hexa gonal. Seul le perchlorate de didyme, et son cas est uniqu parmi les perchlorates, cristallise dans le système cubique ;

Perchlorate de cobalt.

Perchlorate de chrome.

Perchlorate de didyme.

Perchlorate de nickel.

2° Les perchlorates de nickel et de cobalt ont la même cons tution et forment des cristaux qui, préparés à la températ ordinaire et séchés sur H^2SO^4, contiennent cinq molécules d'e de cristallisation. Par contre, ces perchlorates, à la températ

de — 21°,3, cristallisent avec neuf molécules d'eau de cristallisation;

3° Nous avons pu doser l'acide perchlorique du $Ni(ClO^4)^2$ et celui du $Co(ClO^4)^2$, par la précipitation électrolytique des métaux en solution neutre et titrage du $HClO^4$ formé;

4° La solubilité des perchlorates de nickel et de cobalt est très grande et croît avec la température. Ce dernier facteur, toutefois, ne l'a pas modifiée d'une façon très sensible;

5° Des deux perchlorates étudiés, c'est le $Ni(ClO^4)^2$ qui est le moins stable, se décomposant déjà à 103° en un sel basique et s'hydrolysant en solutions aqueuses;

6° Le point cryohydratique du $Ni(ClO^4)^2$ est à — 49° et celui du $Co(ClO^4)^2$ est à — 62°.20.

(Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.)

N° 20. — Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (13e note); par M. Paul PASCAL.

(20.11.1911.)

La baisse inattendue du diamagnétisme présentée par les dérivés monohalogénés est encore plus accentuée dans les composés polyhalogénés, surtout ceux où les atomes de chlore, de brome ou d'iode sont attachés au même carbone. Dans les dérivés du fluor, on observe quelques particularités intéressantes sur lesquelles nous insisterons plus tard; qu'il me soit permis à cette occasion de remercier vivement M. Swarts, qui a bien voulu mettre aimablement sa belle collection des dérivés fluorés à mon entière disposition.

Dérivés des éthyléniques. — Nous nous arrêterons d'abord aux composés qu'on peut considérer comme résultant de la saturation par un halogène d'un carbure éthylénique, c'est-à-dire dans lesquels des couples d'atomes de carbone voisins sont porteurs de chlore, de brome ou d'iode.

On sait avec quelle facilité on peut, dans ce cas, faire partir l'halogène sous forme d'hydracide, ou même en nature; particulièrement dans les dérivés dibromés qu'on décompose quand on veut les distiller, et surtout pour les dérivés diiodés, comme l'iodure d'éthylène, qui perdent leur iode quand on les chauffe.

Il faut s'attendre dès lors à retrouver magnétiquement la perturbation qui caractérise la double liaison, c'est-à-dire une baisse du diamagnétisme moléculaire de 57.10^{-7} environ par rapport à la valeur calculée par additivité.

L'expérience vérifie ces prévisions, comme l'indique le tableau ci-joint :

	$-10^7.S_M$.	$-10^7.S_M$ calculé.	$10^7.D$.
Chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$.....	621	666	45
Chlorure d'amylène $C^5H^{10}Cl^2$.....	991	1036,5	45,5
Bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$.....	825	885,5	60,5
Bromure d'amylène $C^5H^{10}Br^2$.....	1194	1254	60
Bromure d'octylène $C^8H^{16}Br^2$.....	1567	1626	59
Dibromocinnamate d'éthyle.....	1745	1805	60
Iodure d'éthylène $C^2H^4I^2$.....	1119	1177	58

La dépréciation moyenne est donc :

45.10^{-7} pour les dérivés dichlorés.
60.10^{-7} pour les dérivés dibromés.
58.10^{-7} pour les dérivés diiodés.

Quand une chaîne ouverte contient plusieurs atomes de carbone voisins porteurs d'halogènes, la baisse du diamagnétisme s'accentue encore, mais n'atteint pas la valeur 110.10^{-7} qui correspond à plusieurs liaisons éthyléniques. Certains atomes d'hydrogène sont, en effet, sollicités symétriquement par deux atomes d'halogènes, et ces actions s'annulent partiellement. Ainsi, dans la tribromhydrine $CH^2Br-CHBr-CH^2Br$, la susceptibilité moléculaire (-1228.10^{-7}) diffère de 70.10^{-7} seulement de la valeur calculée par additivité.

Si l'on se ralliait aux idées de Thiele, on devrait considérer ces composés comme provenant de la saturation des valences résiduelles, attenant à la double liaison, par les valeurs supplémentaires des atomes constituant la molécule d'halogènes, conformément au schéma assez expressif :

$$\begin{array}{c} R-CH=CH-R^1 \\ \vdots \qquad \vdots \\ X-X \end{array}$$

Lorsque ces relations entre atomes d'halogène et d'hydrogène ne peuvent pas entraîner un départ facile d'hydracide, ou quand elles ne peuvent que compliquer une liaison multiple déjà existante, la baisse du diamagnétisme est beaucoup plus faible.

C'est ce que montre l'étude des dérivés éthyléniques halogénés et des dérivés aromatiques. Pour ces derniers, d'ailleurs, on n'observe de perturbation que si le noyau porte une fonction oxygénée ou azotée en position « ortho » par rapport à deux halogènes; et on peut se demander si l'analyse magnétique ne met pas en évidence une relation entre les valeurs supplémentaires des halogènes et celles de l'oxygène ou de l'azote, relation que les propriétés réfractométriques mettaient déjà hors de doute.

Voici en effet quelques chiffres probants :

	$-10^7.S_M$	$-10^7.S_M$ calculé.	$10^7.D.$
Dichloracétylène $CHCl = CHCl$	526	548	22
Dibromacétylène $CHBr = CHBr$	748	767,5	19,5
Pentabromophénol $C^6Br^5(OH)$	2020	2079	59
Chloranile $C^6Cl^4O^2$	1173	1205	32
Dibromo-2.6-nitro-4-phénol	1745	1805	60

Dérivés polyhalogénés. — Lorsque le chlore, le brome et l'iode s'accumulent autour d'un atome de carbone central, la baisse du diamagnétisme moléculaire devient extrêmement marquée et peut atteindre ou dépasser la part contributive de l'un des halogènes ainsi conjugués.

Malgré la régularité du phénomène, sur laquelle nous reviendrons plus tard en détail, il ne paraît pas encore possible de donner une règle infaillible permettant de calculer *a priori* la dépréciation du diamagnétisme. Cependant, d'une façon générale, et même dans le cas des composés minéraux, on peut dire qu'elle croît avec le nombre d'atomes d'halogènes groupés autour de l'atome polyvalent central, et avec le poids atomique de ces halogènes.

Nous allons d'abord donner les susceptibilités moléculaires d'un certain nombre de composés organiques, et en même temps les dépréciations D du diamagnétisme, calculées en tenant compte des liaisons éthyléniques ébauchées entre les atomes de carbone halogénés, conformément aux résultats précédents.

Deux halogènes voisins	$-10^7.S_M$	$-10^7.S_M$ calculé.	$10^7.D.$
Chlorure de méthylène CH^2Cl^2	486	542,5	56,5
» d'éthylidène CH^3CHCl^2	598	634,5	36,5
» d'amylidène $C^4H^9CHCl^2$	973	1005	32
» d'œnanthylidène $C^6H^{13}CHCl^2$	1214	1251,5	37,5
» de benzylidène $C^6H^5CHCl^2$	1019	1054,5	35,5
Bromure de méthylène CH^2Br^2	686	762	76
Iodure de méthylène CH^2I^2	975	1053,5	78,5
Tétrachloréthane $CHCl^2$-$CHCl^2$	935	967	32
Tétrabrométhane $CHBr^2$-$CHBr^2$	1287	1406	119
Bichlorodibrométhane $CHClBr$-$CHClBr$	1131	1186,5	55,5
Tétrachloréthylène $CCl^2 = CCl^2$	877	906	29
Tétrabrométhylène $CBr^2 = CBr^2$	1197	1345	148
Tétraiodéthylène $CI^2 = CI^2$	1713	1928	215
Dibromodiiodéthylène $CBrI = CBrI$	1458	1636,5	178,5
Pentachlorohexane-dione	1347		
Hexachlorohexane-trione	1509		

Trois halogènes voisins.	$-10^7 S_M$	$-10^7 S_M$ calculé.	10^7.D.
Chloroforme $CHCl^3$	607	721,5	114,5
Chloropicrine $CCl^3(NO^2)$	785	900	115
Sesquichlorure de carbone CCl^3-CCl^3	1175	1382	207
Pentachloréthane CCl^3CHCl^2	1033	1156	123
Bromoforme $CHBr^3$	833	1052,5	219,5
Sesquibromure de carbone CBr^3-CBr^3	1542	2040	498
Dibromotétrachloréthane CCl^2Br-CCl^2Br	1314	1601,5	287,5
Quatre halogènes voisins.			
Tétrachlorure de carbone CCl^4	688	900,5	212,5
Tétrabromure de carbone CBr^4	1012	1339,5	327,5
Tétraiodure de carbone Cl^4	1415	1922,5	507,5

Comme nous l'avons déjà signalé, les dérivés fluorés se comportent de façon un peu spéciale.

Lorsque plusieurs atomes de fluor voisinent autour d'un même atome de carbone central, il n'en résulte aucune dépréciation du diamagnétisme à moins qu'un autre halogène ne soit attaché à ce même carbone. Il faut voir là une nouvelle preuve de la faible activité des valences supplémentaires du fluor, qui n'entrent en jeu que sollicitées par des valences supplémentaires plus marquées comme en possèdent les autres halogènes.

Voici, en effet, les principaux résultats obtenus (1) ;

	$-10^7 S_M$	$-10^7 S_M$ calculé.	10^7 D.
Alcool difluoré CHF^2CH^2OH	430	426	— 4
Difluoracétamide CHF^2CONH^2	429	421.5	— 7,5
Phénylfluoroforme $C^6H^5CF^3$	805	801,5	— 3,5
Nitrophénylfluoroforme $C^6H^4(CF^3)_1(BrO^2)_3$	876	868,5	— 7,5
Trifluocrésol $C^6H^4(OH)(CF^3)$	873	863	—10
Acide fluobromacétique $CHFBrCO^2H$	619	656	37
Fluodibrométhane CH^2Br-$CHBrF$	812	863,5	51,5
Difluochlorophénylméthane $C^6H^5.CCl^2F$	908	945,5	37,5

On notera la dépréciation presque nulle ($6,5.10^{-7}$) présentée par le difluodibrométhane dissymétrique CHF^2-$CHBr^2$ dans lequel voisinent cependant deux atomes de brome. La susceptibilité moléculaire est, en effet, égale à :-891.10^{-7}.

On peut se demander si cette baisse du diamagnétisme est de nature analogue à celle que nous avons déjà observée pour les

(1) La susceptibilité du trifluocrésol, un peu trop forte en valeur absolue, s'expliquerait par des traces d'eau que ce corps très hygroscopique absorbe facilement.

corps monohalogénés et, en particulier, la question se pose de savoir si elle offre les caractères propres aux liaisons multiples.

L'étude des fonctions oxygénées répond par l'affirmative, en montrant que la dépréciation du diamagnétisme d'un composé polyhalogéné est moins marquée quand la fonction oxygénée voisine avec le groupe d'halogènes. Ainsi, on trouve :

	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_M$ [illegible]	[illegible]
Chloral $CCl^3.CHO$	705	706	61
Trichloracétate d'éthyle $CCl^3.CO^2C^2H^5$	1036	1114,5	78,5
Tribromacétate d'éthyle $CBr^3.CO^2C^2H^5$	1245	1443	198

On est donc amené à penser que l'analyse magnétique met encore une fois en évidence l'existence de contre-valences dans les halogènes, dont la saturation mutuelle se produirait, avec production de liaisons multiples, quand ces éléments voisinent dans une molécule, et qui sont capables également de réagir sur les contre-valences des atomes d'oxygène voisins.

On sait d'ailleurs depuis longtemps qu'on observe également dans les dérivés polyhalogénés une exaltation du pouvoir réfringent et du pouvoir rotatoire magnétique, c'est-à-dire la perturbation caractéristique des liaisons multiples. L'hypothèse de la saturation mutuelle des contre-valences est donc la manière la plus simple de relier et d'expliquer tout cet ensemble de propriétés physiques inattendues.

Enfin, nous ne quitterons pas ce sujet sans signaler des phénomènes du même ordre, quoique peut-être moins marqués, présentés par certains composés aromatiques dont tous les atomes de carbone nucléaires sont saturés par des halogènes.

En particulier, l'hexachlorobenzene C^6Cl^6 et le tétrachlorpyrrol C^4Cl^4NH ont respectivement pour susceptibilités moléculaires :

$$-1535.10^{-7} \quad \text{et} \quad -1970.10^{-7}$$

Les règles de calcul précédemment développées assigneraient au premier de ces corps, par additivité des propriétés magnétiques du chlore, le chiffre -1647.10^{-7}. L'étude du pyrrol, dont la susceptibilité moléculaire majorée de $-42,5.10^{-7}$ à cause de la fonction acide est égale à : -493.10^{-7}, assignerait au second la valeur $-2203,5.10^{-7}$.

Il y aura lieu de retenir ces chiffres quand on voudra pénétrer plus loin dans l'analyse magnétique de la structure moléculaire.

[illegible]

N° 21. — Action de la potasse caustique sur les alcools primaires; préparation des acides correspondants; par M. Marcel GUERBET.

(12.1.1912)

Dans les expériences que je poursuis depuis quelque temps déjà sur la condensation des alcools avec leurs dérivés sodés et potassés, j'ai pu constater qu'en présence des alcools, les alcalis caustiques complètement déshydratés n'attaquent que faiblement le verre, même aux températures de 240-250°.

Mettant à profit cette observation, j'ai repris l'étude de la réaction de la potasse caustique sur les alcools primaires déjà réalisée par Dumas et Stas (1) sur les alcools méthylique, éthylique, isoamylique et sur l'éthal. Ces savants ont montré que ces alcools, sous l'action de la chaux potassée, aux températures de 200-230°, se transforment en acides ayant le même nombre d'atomes de carbone dans leur molécule, en même temps qu'il se produit de l'hydrogène. Dans le cas des alcools éthylique et amylique, ce dernier gaz est accompagné d'hydrocarbures qu'ils n'ont pas déterminés.

Il m'a paru intéressant d'effectuer cette réaction sur d'autres alcools à chaîne fortement ramifiée de la série grasse et de la série aromatique. Nous verrons que, même dans ce cas, il n'y a jamais transposition moléculaire et qu'il se produit toujours l'acide correspondant à l'alcool mis en œuvre.

Opérant en tubes scellés, j'ai pu recueillir les gaz formés et les identifier. Tandis que les premiers termes de la série des alcools fournissent avec de l'hydrogène, une certaine proportion de carbures éthyléniques, les alcools élevés, à partir du terme en C^7, ne produisent plus que de l'hydrogène et sont totalement transformés en acides correspondants.

Avec ces alcools, la potasse caustique agit donc comme un oxydant :

$$C^nH^{2n+1}CH^2OH + KOH = C^nH^{2n+1}CO^2K + 4H$$

Avec les alcools de poids moléculaire plus faible, elle agit en outre comme un déshydratant :

$$C^nH^{2n+1}CH^2OH - H^2O = C^nH^{2n} = CH^2$$

Cette méthode de transformation des alcools primaires en acides

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. 73, p. 113.

correspondants est très avantageuse, surtout pour les termes élevés. Déjà avec l'alcool isoamylique $C^5H^{12}O$, le rendement en acide atteint les 91 centièmes du rendement théorique et les alcools, contenant dans leur molécule plus de six atomes de carbone, sont à peu près intégralement transformés en acides correspondants.

On sait, au contraire, que l'oxydation d'un alcool primaire par le mélange chromique, procédé habituellement suivi, ne donne pas en général des résultats très satisfaisants, une partie de l'alcool se transformant en aldéhyde et en éther-sel.

La méthode d'oxydation par le permanganate de potasse, décrite dernièrement par M. Fournier, donne de meilleurs résultats, mais elle est difficilement applicable aux alcools élevés, peu solubles dans l'eau.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans toutes mes expériences, je chauffais les alcools à 240-250° pendant seize heures en tubes scellés avec un poids de potasse caustique trois fois plus grand qu'il n'est nécessaire d'après la formule de réaction citée plus haut. Cette potasse avait été auparavant privée d'eau par fusion.

Après réaction, je recueillais les gaz formés, ou bien je les faisais barboter dans du brome pour transformer en bromure les carbures éthyléniques qu'ils renfermaient.

Dans le cas de l'alcool éthylique et dans celui de l'alcool isoamylique, j'ai fait l'analyse des gaz produits et j'ai pu constater que ces gaz contenaient seulement de l'hydrogène et le carbure éthylénique correspondant. J'ai d'ailleurs identifié les carbures éthyléniques, issus des autres alcools par la teneur en brome de leurs bromures.

Pour recueillir l'acide formé aux dépens de chacun des alcools en expérience, je reprenais par l'eau le contenu solide des tubes, qui s'étaient souvent cassés durant leur refroidissement, je neutralisais presque complètement la liqueur par addition d'acide sulfurique; je filtrais pour séparer des silicates et de la silice provenant de l'attaque des tubes par la potasse; enfin, et suivant le cas, après avoir acidifié par l'acide sulfurique, je distillais l'acide cherché dans un courant de vapeur d'eau, ou bien je l'isolais en agitant la solution avec de l'éther.

Le premier procédé a été employé pour les acides acétique, propionique, isovalérique et le poids de ces acides a été déterminé par un dosage alcalimétrique. Par le second procédé, on a pu peser directement les autres acides après déshydratation de

leur solution éthérée par le sulfate de soude anhydre et distillation de l'éther.

Tous ces acides, sauf ceux provenant de l'oxydation des alcools éthylique et propylique et dont la constitution ne pouvait être douteuse, ont été identifiés avec les acides correspondant aux alcools dont ils dérivaient. Pour cela, on a comparé les points de fusion des amides et l'on a déterminé approximativement leur poids moléculaire par un essai alcalimétrique.

Les acides correspondant aux alcools méthylpropyléthylique et diœnanthylique n'ayant pas encore été décrits, j'ai préparé chacun de ces acides de deux manières différentes : en oxydant chaque alcool d'une part, avec le mélange chromique, qui donnait l'acide correspondant et, d'autre part, avec la potasse. Puis, j'ai converti en amides les acides provenant de ces deux modes différents d'oxydation et j'ai pu constater que ces amides présentaient deux à deux le même point de fusion.

Alcool éthylique. — Les gaz formés dans l'action de la potasse sur l'alcool éthylique ont été recueillis, puis analysés en absorbant d'abord l'éthylène par le brome, puis en se servant de l'eudiomètre.

	cc	
Gaz	20	
Après l'action du brome	15,1	
Gaz absorbé	4,9	soit 24.5 %

Ce gaz est de l'éthylène. En effet, en faisant barboter dans le brome les gaz de plusieurs tubes, j'ai pu obtenir assez de bromure pour l'analyser. Un poids de 0gr,3022 de bromure a donné 0gr,6023 de bromure d'argent; soit : brome 0/0 trouvé, 84.81, calculé pour $C^2H^4Br^2$ 85.10.

Le gaz privé d'éthylène est de l'hydrogène :

	cc
Gaz privé d'éthylène	8,5
Oxygène	8,6
Après détonation	4,3
Après l'action de la potasse	4,3
Hydrogène	8,5

Les gaz produits par l'alcool éthylique contiennent donc pour 100 cc. :

	cc
Éthylène	24,5
Hydrogène	75,5

L'acide acétique formé a été dosé dans le produit de la réaction

de la potasse sur 1gr,60 d'alcool éthylique. Il en a été trouvé 1gr,11. Le poids théorique étant 2gr,08, on en peut conclure que les 69 0/0 de l'alcool ont été transformés en acide acétique.

Alcool propylique. — L'opération, effectuée sur 1gr,62 d'alcool propylique, a donné 1gr,58 d'acide propionique au lieu du poids théorique 2 gr., soit un rendement de 79 0/0.

Le gaz qui accompagnait l'hydrogène formé dans la réaction était bien du propylène, car l'analyse de son bromure a donné les résultats suivants : 0gr,3621 de bromure ont donné 0gr,6680 AgBr; soit 0/0 : brome trouvé 78.5 ; calculé pour $C^3H^6Br^2$ 79.2.

Alcool isoamylique. — L'analyse des gaz produits a donné les résultats suivants :

	cc
Gaz	21,2
Après l'action du brome	20,6
Carbure éthylénique	0,6

Ce carbure est de l'amylène, car 0gr,3852 de son bromure ont donné AgBr 0gr,6168 ; soit 0/0 : brome trouvé 68.13 ; calculé pour $C^5H^{10}Br^2$ 69.56.

D'autre part, le gaz accompagnant l'amylène est bien de l'hydrogène pur, comme le montre l'essai eudiométrique.

	cc
Gaz dépourvu d'amylène	8,2
Oxygène	11,3
Après détonation	7,2
Après l'action de la potasse	7,2
Hydrogène	8,2

On a vu plus haut que la proportion de carbure éthylénique contenu dans le gaz formé aux dépens de l'alcool éthylique, était 24,5 0/0. Avec l'alcool isoamylique, elle n'est plus que de 2,83 0/0. Cette proportion est d'autant plus faible que le poids moléculaire de l'alcool considéré est lui-même plus élevé, si bien qu'à partir de l'alcool heptylique, il ne se forme plus que de l'hydrogène.

D'autre part, un poids de 2gr,17 d'alcool isoamylique a donné 2gr,60 d'acide isovalérique. Le poids théorique étant 2gr,86, les 91 centièmes de l'alcool ont donc été transformés en acide. Cet acide est bien l'acide isovalérique, car son amide fond à 125-127°, le point de fusion accepté généralement étant 126-128°.

Alcools employés.	Poids de ces alcools.	Poids de l'acide obtenu.	Rendement pour 100 de la théorie.	Poids moléculaire de l'acide		Point de fusion de l'amide de l'acide.		Brome pour 100 des bromures éthyléniques.	
				d'après l'essai alcalimétrique.	d'après la théorie.	préparé par KOH.	correspondant à l'alcool.	Trouvé.	Calculé.
Alcool éthylique	1,60	1,44	69	»	»	»	»	84.81	85.10
— propylique	1,62	1,58	79	»	»	«	»	78.50	79.20
— isoamylique	2,47	2,60	91	»	»	125-127°	126-128°	68.13	69.56
méthylpropyléthylique.....	2,47	2,66	95	101	116	85°	84-85°	64.79	65.57
heptylique normal..... . .	3,10	3,44	99	124	130	93-94°	95°	»	»
isopropylisoamyléthylique....	3,26	3,51	99	163	172	101-102°	102°	»	»
- diœnanthylique.....	3,21	3,55	98	219	228	108°	107-108°	»	»
— benzylique.....	3,52	3,97	100	»	»	»	»	»	»
— méthylbenzyléthylique.....	3,22	3.50	99.5	160	164	108-109°	108-109°	»	»
— isopropylbenzyléthylique.....	3.15	3,40	100	179	192	94-95°	95°	»	»

Les opérations ont été conduites de la même manière pour les alcools suivants :

Alcool méthylpropyléthylique :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2OH$$

Alcool heptylique normal :

$$CH^3\text{-}(CH^2)^5\text{-}CH^2OH$$

Alcool isopropylisoamyléthylique :

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2{=}CH\text{-}CH\text{-}CH^2OH\\ \qquad\qquad\quad\ \ |\\ \qquad\qquad\quad CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}(CH^3)^2\end{array}$$

Alcool diœnanthylique :

$$\begin{array}{l}CH^3\text{-}(CH^2)^4\text{-}CH\text{-}CH^2OH\\ \qquad\qquad\quad\ \ |\\ \qquad\qquad\quad CH^2\text{-}(CH^2)^5\text{-}CH^2OH\end{array}$$

Alcool benzylique :

$$C^6H^5\text{-}CH^2OH$$

Alcool méthylbenzyléthylique :

$$CH^3\text{-}CH(C^7H^7)\text{-}CH^2OH$$

Alcool isopropylbenzyléthylique :

$$(CH^3)^2{=}CH\text{-}CH(C^7H^7)\text{-}CH^2OH$$

Les résultats des expériences sont résumés dans le tableau précédent.

N° 22. — Sur la constitution de l'acide glycérophosphorique obtenu par éthérification de la glycérine au moyen de l'acide phosphorique ou du phosphate monosodique ; par M. P. CARRÉ.

22.1.1912.

Il y a quelques années, j'ai isolé (1) des produits d'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique un acide glycérophosphorique auquel j'ai attribué la constitution α $PO(OH)^2O.CH^2.CHOH.CH^2OH$. Je montrais, en outre, que la solution aqueuse de cet acide ne peut être concentrée au delà de la composition $2PO(OH)^2O.CH^2.CHOH.CH^2OH - H^2O$, à partir de laquelle ...

(1) P. Carré, *C. R.*, t. 138, p. 47, 1904.

commence à se transformer en diéther, et je préparais (1) un certain nombre de sels d'alcaloïdes cristallisés de cet acide, en particulier un sel neutre de brucine fusible à 181°, cristallisant avec $9H^2O$.

Or, on conçoit que l'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique puisse donner naissance (abstraction faite des diéthers PO^4R^2H et des triéthers PO^4R^3) aux acides glycérophosphoriques α et β :

$$PO(OH)^2(O.CH^2.CHOH.CH^2OH) \quad \text{et} \quad PO(OH)^2[O.CH(CH^2OH)^2]$$

Afin de voir si, à côté de l'acide α, l'éthérification directe donne aussi de l'acide β, F. Tutin et Hahn (2) ont comparé le sel de brucine préparé au moyen du produit d'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique, aux sels de brucine obtenus : l'un, au moyen du produit d'éthérification de la dichlorhydrine dissymétrique par l'acide phosphorique ; l'autre, au moyen du composé formé dans l'action du pentachlorure de phosphore sur la dichlorhydrine symétrique. L'éthérification directe les conduit à un sel de brucine fusible à 157-158°, cristallisant avec $7H^2O$, que je n'ai pu reproduire (ce sel est peut-être un mélange des hydrates à 4 et à $9H^2O$ décrits plus loin). L'éthérification de la dichlorhydrine dissymétrique qui, suivant eux, doit se produire selon la réaction :

$$PO^4H^3 + CH^2OH.CHCl.CH^2Cl = H^2O + PO(OH)^2(O.CH^2.CHCl.CH^2Cl)$$

les conduit, après hydrolyse des groupements halogenés, à un sel neutre de brucine fondant également à 157-158° et cristallisant avec $9H^2O$ (je pense que ce sel est identique à celui que j'ai décrit ; la différence des points de fusion doit tenir à la méthode employée pour leur détermination : 181° représente, en effet, le point de fusion instantané, et le glycérophosphate de brucine se ramollit avant de fondre). Le sel obtenu au moyen du produit de la réaction du pentachlorure de phosphore sur la dichlorhydrine symétrique cristallise avec $11,5H^2O$ et correspondrait à l'acide β-glycérophosphorique. Tutin et Hahn concluent de ces résultats que l'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique fournit un mélange d'acides glycérophosphoriques α et β.

On comprend difficilement comment un sel à $7H^2O$ peut être un mélange de sels à 9 et à $11,5H^2O$. De plus, lorsqu'on cherche

(1) *Thèse*, p. 33 ; 1905.
(2) F. Tutin et Hahn, *Chem. Soc.*, t. 89, p. 1749 ; 1906.

à éthérifier les chlorhydrines de la glycérine par l'acide phosphorique, il se produit un dégagement notable d'acide chlorhydrique. La réaction ci-dessus ne peut donc servir à démontrer la constitution de l'acide α-glycérophosphorique.

Plus récemment, Paolini (1) indique avoir préparé de l'acide glycérophosphorique anhydre et du glycérophosphate neutre de brucine à $7H^2O$ au moyen du glycérophosphate de soude de Poulenc. Il en conclut que l'éthérification de la glycérine par le phosphate monosodique fournit de l'acide β-glycérophosphorique. L'obtention d'acide glycérophosphorique anhydre, même β, m'ayant paru surprenante, j'ai repris les expériences de Paolini.

Le glycérophosphate de soude, préparé selon les indications de Poulenc (2), a été transformé en acide glycérophosphorique par la méthode antérieurement indiquée (3). L'acide ainsi obtenu est identique à celui qui provient de l'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique. Comme lui, il ne peut être concentré au delà de la composition $2PO(OH)^2(OC^3H^7O^2) + H^2O$ sans se transformer en diéther. Il fournit aussi un sel neutre de brucine cristallisant avec $9H^2O$ lorsqu'on évapore sa solution à froid dans le vide, et identique au sel déjà décrit (*loc. cit.*). Lorsqu'on évapore la solution à chaud, on obtient un hydrate à $4H^2O$, pour lequel le dosage de l'eau donne les résultats suivants : Substance, 1gr,6315; perte de poids à 100°, 0gr,1165 ; soit 7,1 0/0 ; calculé pour $PO^4H^2(C^3H^7O^2) + 2C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$, 6,9 0 0 et pour $5H^2O$, 8,5 0 0.

Ces deux hydrates perdent facilement leur eau de cristallisation à 100° ; le produit anhydre fond à 181°. Les mêmes sels de brucine s'obtiennent par double décomposition entre le sulfate de brucine et le glycérophosphate de baryum préparé au moyen du glycérophosphate de soude de Poulenc. Dans aucun cas, je n'ai pu obtenir le sel à $7H^2O$ de Paolini.

Lorsqu'on analyse les différentes portions de la cristallisation du glycérophosphate de brucine préparé au moyen des produits d'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique ou par le phosphate monosodique, on constate que les dernières seules donnent des chiffres moins bons pour le dosage de l'eau.

La majeure partie du produit d'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique ou par le phosphate monosodique est donc

(1) Paolini, *Atti R. Acad. Lincei*, t. 20, p. 807.
(2) Poulenc, Brev N° 208700, 15/4, 1909; *Centr. Bl.* (I, p. 1520, 1909.
(3) P. Carré, *C. R.*, t. 138, p. 47, 1904.

constituée par un acide glycérophosphorique dont le sel neutre de brucine forme deux hydrates à 9 et à $4H^2O$ et fond à 181° lorsqu'il est anhydre. Nous allons montrer que cet acide est bien le dérivé α.

Lorsqu'on chauffe plusieurs heures au bain-marie une solution aqueuse de monobromhydrine α de la glycérine (3 Mol.) avec le phosphate d'argent (1 Mol.), il se produit une réaction analogue à celle utilisée par Cavalier (1) pour préparer les phosphates neutres de méthyle, d'éthyle et d'allyle. Il se forme d'abord un éther neutre suivant la réaction :

$$PO^4Ag^3 + 3CH^2Br.CHOH.CH^2OH = 3AgBr + PO(O.CH^2.CHOH.CH^2OH)^3$$

Cet éther ne peut être isolé en raison de la facilité avec laquelle il est partiellement hydrolysé par l'eau, à chaud, pour se transformer en monoéther :

$$PO(O.CH^2.CHOH.CH^2OH)^3 + 2H^2O$$
$$= PO(OH)^2(O.CH^2.CHOH.CH^2OH) + 2CH^2OH.CHOH.CH^2OH$$

On filtre le bromure d'argent, et on sépare l'acide glycérophosphorique ainsi qu'il a déjà été indiqué (1). Or, cet acide, qui possède indiscutablement la constitution α, donne un sel neutre de brucine en tous points identique au précédent.

Il résulte de ce qui précède que l'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique ou par le phosphate monosodique fournit, en majeure partie, de l'acide α-glycérophosphorique. Ces faits sont comparables à ceux obtenus par Hanriot (2) dans l'éthérification de la glycérine par une quantité équimoléculaire d'acide chlorhydrique, éthérification qui donne surtout de la monochlorhydrine α avec une petite quantité seulement de monochlorhydrine β.

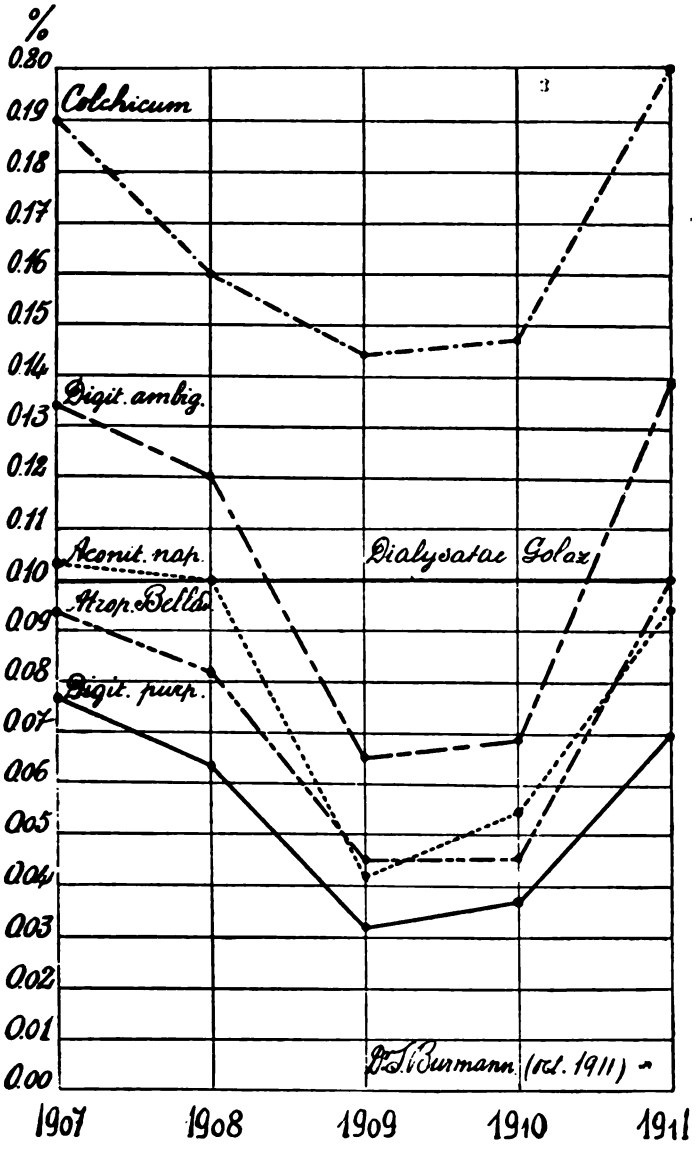
N° 23. — Sur le développement des principes actifs de quelques plantes médicinales en 1911 ; par M. James BURMANN.

(1.1.1912)

La présente note n'est que la suite du travail publié l'an dernier (3), concernant les variations annuelles des teneurs en principes actifs de quelques plantes médicinales.

(1) CAVALIER, *Thèse*, p. 17, 32, 61 ; 1898.
(2) HANRIOT, *Ann. Ch. Phys.* (5), t. 17, p. 62,73.
(3) J. suisse de *Ch.* et *Ph.*, n° 1, 1911.

Comme les années précédentes, j'ai continué à effectuer divers dosages alcaloïdiques ou glucosidiques pour l'aconit, la belladone,



es digitales grandiflore et pourpre et le colchique, récoltés dans es mêmes contrées, aux mêmes dates ou états de maturité.

Ces plantes furent cueillies à l'état sauvage par nos anciens fournisseurs dans une région comprise dans les districts d'Aigle et Saint-Maurice (1), sauf la Digitale pourpre qui, comme d'habitude, nous est envoyée de Barr (Alsace). Quant aux dosages, ils ont été effectués au moyen des méthodes analytiques antérieurement employées, à savoir celles de C. C. Keller (gravimétrie), et les chiffres cités plus bas se rapportent tous à la plante fraîche.

D'une manière générale, 1911 a été favorable au développement des principes toxiques dans les plantes qui nous intéressent. Pour la plupart, elles ont crû dans d'excellentes conditions et cette année elles n'ont pas subi l'influence néfaste du temps comme en 1909 ou 1910. Les teneurs ont augmenté d'une façon à peu près uniforme quelle que soit la nature des substances actives, ainsi que le montre clairement le tableau ci-joint dans lequel j'ai résumé les résultats analytiques annuels.

Malgré la sécheresse, les teneurs en eau n'ont que très peu varié (80-82 0/0), ce qui est naturel d'ailleurs, mais, par contre, les plantes étaient beaucoup moins développées que celles des années précédentes et, à cet égard, il eût été intéressant de voir combien un même plant fournit annuellement d'alcaloïdes ou de glucosides. Nous n'enregistrerions plus alors d'aussi grandes différences, car si une année les pourcentages sont relativement bas, ils seraient compensés dans une certaine mesure par la quantité.

Néanmoins, l'industriel chargé des extractions préférera toujours les plantes à hautes teneurs comme celles de cette année.

Ci-dessous, on trouvera les résultats relatifs aux plantes que j'ai mentionnées et étudiées depuis 1907.

Aconit Napel (*Aconitum Napellus*).

Lieu et époque de la récolte : Régions avoisinant les Tours d'Aï (Vaud) 1500-1900 m., au moment de la floraison.

Principe dosé : Aconitine selon Keller (gravimétrie).

Années.	Teneur moyenne.
1907	0.104 % aconitine
1908	0.100
1909	0.042
1910	0.054
1911	0.091

(1) Cantons de Vaud et Valais (Suisse).

Belladone (*Atropa Belladona*).

Lieu et époque de la récolte : District d'Aigle, à la floraison.
Principe dosé : Atropine selon Keller (gravimétrie).

Années.	Teneur moyenne.
1907	0.094 % atropine
1908	0.082 —
1909	0.045 —
1910	0.046 —
1911	0.099 —

Colchique (*Colchicum autumnale*).

Lieu et époque de la récolte : Plaine du Rhône (Roche-Aigle). — Semences (juin-juillet).
Principe dosé : Colchicine d'après Keller-Panchaud.

Années.	Teneur moyenne.
1907	0.190 % colchicine
1908	0.160 —
1909	0.144 —
1910	0.148 —
1911	0.200 —

Digitale Grandiflore (*Digitalis ambigua*, Murr).

Lieu et époque de la récolte : Environ d'Alesse (Valais) 1200-2000 m., au moment de la floraison.
Principe dosé : Digitoxine selon Keller (ψ-digitoxine) (1).

Années.	Teneur moyenne.
1907	0.134 % digitoxine
1908	0.120
1909	0.067
1910	0.069
1911	0.148

Digitale pourpre (*Digitalis purpurea*).

Lieu et époque de la récolte : Barr (Alsace) au moment de la floraison.

(1) Au sujet de ce glucoside voir mon mémoire *Bull.*, 4e, t. 7, p. 973; 1910.

Principe dosé : Digitoxine selon Keller (ψ-digitoxine).

Années.	Teneur moyenne.
1907	0.078 % digitoxine
1908	0.063 —
1909	0.033 —
1910	0.039 —
1911	0.070 —

L'année prochaine, ainsi que j'en exprimais le désir dans ma précédente note, je pourrai porter sur le même tableau quelques moyennes météorologiques des régions où croissent ces plantes indigènes, et cela grâce aux observations faites aux fortifications de Saint-Maurice et rédigées par MM. R. Gautier et H. Duaime de l'Observatoire de Genève. On verra alors, d'une façon plus rationnelle, l'influence des éléments météorologiques sur le développement des principes actifs de nos plantes.

Aigle, novembre 1911.

N° 24. — Recherches sur l'hydrolyse comparée du saccharose par divers acides en présence de la sucrase de levure; par M. Gabriel BERTRAND, M. et Mme ROSENBLATT.

(24.1.1912).

Il y a une trentaine d'années, en 1881, Kjeldahl fit connaître l'influence remarquable exercée par une petite quantité d'acide sur l'action hydrolysante de la sucrase (1). Depuis, un nombre considérable d'observations ont été publiées, desquelles il résulte que presque toutes les diastases sont extraordinairement sensibles à la réaction du milieu : le plus souvent, comme dans le cas de la sucrase, l'activité diastasique s'élève en présence d'une très petite proportion d'acide, passe par un minimum, puis décroît lorsque la proportion d'acide continue d'augmenter. Il est des diastases, au contraire, pour lesquelles une réaction alcaline est plus favorable.

Sauf en ce qui concerne ces conclusions générales, les observations précitées sont loin d'être d'accord : non seulement les doses d'acides ou d'alcalis considérées comme les plus favorables varient d'un expérimentateur à un autre, même lorsqu'il s'agit d'un seul réactif pour une seule diastase, mais souvent encore, c'est tantôt

(1) *Meddelelser fra Carlsberg Labor*, t. 1, p. 537.

la réaction acide, tantôt la réaction alcaline, qui est indiquée comme accélérant l'action de la diastase en expérience.

C'est que, presque toujours, les conditions expérimentales ont été mal définies ou quelque notion importante négligée. Peu d'observateurs, par exemple, ont tenu compte de la nature de l'acidité, bien différente suivant qu'on l'apprécie avec l'hélianthine, le tournesol ou la phtaléine comme indicateur; la plupart ont négligé l'influence des sels et des autres impuretés accompagnant la diastase, etc.

Il n'y a rien d'étonnant, dans ces conditions, à ce que l'étude comparative des réactifs d'un même groupe, par exemple, des divers acides, sur les réactions diastasiques, n'ait pas donné toutes les indications que l'on était en droit d'espérer. Ainsi, une des mieux conduites, celle de quelques acides sur la sucrase, par Fernbach (1), laisse surtout l'impression que chaque acide possède une influence spécifique, sans relation apparente avec ses autres propriétés.

Les considérations émises par l'un de nous (2) sur la constitution et le mode d'action des diastases ont conduit à donner une importance fondamentale aux substances qui interviennent à titre de complémentaires actives dans les réactions diastasiques, à supposer, par conséquent, des relations qualitatives et quantitatives entre l'influence exercée par ces substances et l'ensemble de leurs propriétés générales. En ce qui concerne l'influence des acides, deux d'entre nous, ainsi que Sörensen (3), ont démontré expérimentalement, dans ces dernières années, l'existence de telles relations. Nous venons de trouver, en poursuivant nos recherches, que les doses de divers acides qui produisent l'activation optimale de la sucrase présentent entre elles des relations tout à fait comparables à celles qui existent entre les doses limites d'acides paralysant la peroxydiastase (4).

Dans ces nouvelles recherches, nous avons pris, comme source de sucrase, la levure haute de boulangerie. Cette levure, convenablement traitée, donne, ainsi qu'on le verra plus loin, une solution diastasique suffisamment active pour que la quantité de subs-

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, t. 3, p. 538; 1889.

(2) Gab. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 623, 1897; *Rev. gén. des Sc.*, t. 16, p. 459, 1905; et *Rev. Scient.*, t. 47, p. 609, 1909.

(3) Gab. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 1120, 1907; Gab. Bertrand et Mlle Rosenband (aujourd'hui Mme Rosenblatt), *Ibid.*, t. 5, p. 296; 1909. — Sörensen, *Trav. du Labor. de Carlsberg*, t. 8, p. 1, 1909.

(4) *Loc. cit.*

tances organiques et minérales introduite avec elle dans le liquide sucré puisse être considérée comme négligeable par rapport aux doses d'acides. D'autre part, pour que les proportions de saccharose hydrolysé restassent sensiblement proportionnelles aux activités diastasiques, nous avons eu le soin d'employer un grand excès de saccharose.

Nous décrirons la préparation et les caractères de la solution de sucrase qui nous a servi avant d'entrer dans le détail de nos recherches.

Préparation de la sucrase. — 125 gr. de levure pressée ont été désagrégés entre les doigts et délayés au mortier dans un demi-litre d'alcool à 95°. Après quelques minutes de contact (1), on a essoré à la trompe, dans un entonnoir en porcelaine. La masse, fortement comprimée et bien égouttée, a été triturée une seconde fois avec un demi-litre d'alcool, essorée de nouveau, délayée dans 250 cc. d'éther et reversée dans l'entonnoir ; enfin, après ce dernier essorage, elle a été mise à sécher dans le vide sur l'acide sulfurique.

Nous avons obtenu ainsi 35 gr. d'une poudre faiblement jaunâtre, que nous avons tenue en réserve à l'abri de la lumière, dans un flacon bien bouché.

Pour déterminer les substances solubles de cette poudre, substances parmi lesquelles se trouve la sucrase, un gramme a été trituré au mortier avec très peu d'eau (2) ; on a ajouté ensuite assez de liquide pour faire 200 cc. ; on a transvasé dans un flacon, ajouté 2 cc. de toluène, bouché et mis dans une étuve à +35°. Après vingt-quatre heures, pendant lesquelles on a agité de temps en temps, on a filtré sur papier Chardin, en rejetant les premières portions, troublées par un peu de levure.

La solution, limpide et pour ainsi dire incolore, avait une réaction alcaline à l'hélianthine et à l'alizarine sulfoconjuguée, acide à la phtaléine du phénol. En opérant par comparaison avec un même volume d'eau additionnée de colorant, nous avons trouvé que 20 cc. de la solution exigeaient :

2,2 cc de SO^4H^2 N/50 pour être saturés en présence d'hélianthine ;
1,1 du même acide pour être saturés en présence d'alizarine ;
2,25 de NaOH N/50 pour être saturés en présence de phtaléine.

(1) Il ne faut pas prolonger trop longtemps le contact avec l'alcool, sous peine de diminuer l'activité de la préparation.

(2) L'eau qui nous a servi dans toutes nos expériences avait été redistillée dans le vide avec un appareil en verre.

D'autre part, 100 cc. de cette solution ont laissé par évaporation au bain-marie, à poids constant, 0gr,231 de résidu sec, dans lequel on a dosé 0gr,0385 de cendres. L'alcalinité de ces cendres à l'hélianthine a été déterminée par un titrage indirect ; elle correspondait à 1cc,3 de SO^4H^2 N/10.

Ainsi, un gramme de poudre diastasifère donnait :

Substances solubles dans l'eau	0gr,462
Alcalinité de ces substances à l'hélianthine ...	0cc,44 de SO^4H^2 normal
Alcalinité de ces substances à l'alizarine	0cc,22 de SO^4H^2 normal
Acidité de ces substances à la phtaléine	0cc,44 NaOH normale
Cendres solubles dans l'eau.....	0gr,077
Alcalinité de ces cendres à l'hélianthine	0cc,26 de SO^4H^2 normal

Dans nos expériences sur l'action favorisante des acides sur la sucrase, nous nous sommes servis d'une solution 10 fois plus étendue que la précédente. Nous la préparions de la même manière, mais avec 50 milligr. seulement de poudre de levure pour 100 cc. Cette solution était employée aussitôt filtrée et nous la renouvelions à chaque série d'expériences. Elle était assez active pour qu'un centimètre cube, correspondant à 0mgr,5 de poudre ou 0mgr,23 de substances solubles, ajouté à 15 gr. de saccharose dissous dans 84 cc. d'eau, suffit à hydrolyser en vingt-quatre heures, sans aucune addition d'acide :

A la température de	+ 28°.....	67	milligr.	de saccharose
— —	+ 40°.....	111	—	—
— —	+ 55°.....	38	—	—

c'est-à-dire un poids de sucre atteignant 480 fois celui des substances solubles. Bien entendu, il avait été tenu compte dans les dosages ci-dessus du faible pouvoir réducteur du sucre mis en expérience.

Cette activité, mise en regard des proportions optimales d'acides que nous allons étudier, rend tout à fait négligeables les changements de réaction apportés dans les liquides en expérience par la solution diastasique, et permet de rapporter les effets obtenus par l'addition des acides directement aux doses ajoutées.

Saccharose. — Pour obtenir des résultats comparables, nous avons dû opérer toujours avec le même sucre; aussi avons-nous mis de côté, dès le début de nos recherches, une provision importante de saccharose cristallisé, aussi pur que nous avons pu en trouver dans le commerce (1).

(1) C'était un sucre de premier jet, en petits cristaux, dont le lavage à la centrifuge avait été poussé plus que de coutume.

15 grammes de ce saccharose, c'est-à-dire le poids employé dans chaque expérience, donnait avec 85 cc. d'eau une solution qui exigeait, pour être saturée :

En présence d'hélianthine..... $1^{cc},5$ de SO^4H^2 N/100
En présence d'alizarine sulfoconjuguée..... $1^{cc},2$ de SO^4H^2 N/100

Il y avait dans ces 15 gr. de sucre $0^{gr},0033$ de cendres dont l'alcalinité était saturée par $1^{cc},7$ de SO^4H^2 N/100, en présence d'hélianthine.

L'alcalinité de ce sucre était assez faible, on le voit, pour que nous n'ayons pas eu à en tenir compte dans nos recherches.

Acides. — A part les acides sulfoniques, que nous avons préparés, la plupart des acides qui nous ont servi étaient des produits commerciaux dont nous avions simplement contrôlé la pureté. Dans quelques cas, où la pureté nous avait paru insuffisante, nous avions achevé nous-mêmes la purification.

L'acide lactique qui, en solution, est, comme on sait, un mélange en équilibre d'acide vrai et d'éther lactyllactique, mélange d'autant plus riche en acide que la solution est plus étendue, a été titré comme si, à la dilution à laquelle on l'utilisait, il ne renfermait que de l'acide seul.

Le sulfate monopotassique a été préparé seulement à l'état de dissolution, en ajoutant une molécule de sulfate neutre de potassium à une molécule d'acide sulfurique dilué. Les citrate, tartrate, malonate et succinate monopotassiques ou monosodiques ont été préparés aussi en solutions, en ajoutant un poids convenable de carbonate alcalin à la solution de l'acide et concentrant pour chasser le gaz carbonique.

Exécution des expériences. — C'est par de nombreuses séries d'expériences, effectuées avec des solutions acides dont les concentrations étaient de plus en plus voisines, que nous sommes parvenus à déterminer, à 10 0/0 près, pour chacun des acides ou des sels acides examinés, la dose la plus favorable à l'action de la sucrase.

L'exécution d'une série d'expérience demandait trois jours. Le premier jour, on mettait en préparation, comme il a été décrit plus haut, une solution de sucrase avec 50 milligr. de levure tuée pour 100 cc. d'eau et un cc. de toluène; on plaçait le mélange à l'étuve pour être filtré et utilisé le lendemain matin. On préparait, d'autre part, un nombre convenable de solutions acides, titrées de manière à renfermer dans 84 cc. la dose d'acide qui devait former avec 85 cc. la dilution à faire agir sur la sucrase. Enfin, on prélé-

vait sur la provision de sucre en réserve un poids correspondant au nombre de matras; on pulvérisait ce sucre dans un mortier et on le répartissait, par portions de 15 gr., dans les matras. Une certaine quantité d'eau pure, les solutions acides et les matras étaient alors placés dans le thermostat, à +28°.

Le lendemain matin, après avoir filtré la solution diastasique, on commençait le remplissage des matras. Dans le premier, on ajoutait seulement 85 cc. d'eau. Ce matras servait à mesurer l'action réductrice du sucre sur le réactif cupro-alcalin. Nous avons répété cette mesure à chaque série d'expériences pour nous prémunir contre les petites irrégularités de composition que présentent les différentes parties d'une masse de sucre cristallisé lorsqu'elle est tant soit peu importante: nous disposions de 25 kilog.

Le second matras était additionné de 84 cc. d'eau et d'un cc. de solution diastasique. Il permettait de déterminer l'activité de la diastase seule.

Enfin, les autres matras étaient divisés par paires, chaque paire recevant 84 cc. de l'une des solutions acides et, soit (matras impair) 1 cc. de solution diastasique, soit (matras pair) 1 cc. d'eau ou de solution diastasique préalablement inactivée par un chauffage de cinq minutes au bain-marie bouillant (1).

Les matras étaient préparés avec un intervalle de vingt-cinq minutes entre chaque paire; on les additionnait de 2 cc. de toluène, puis, après les avoir bouchés et bien agités, on les plaçait dans le thermostat, à +28°.

Le dosage du pouvoir réducteur avait lieu après vingt-quatre heures d'action. On le pratiquait, suivant la méthode décrite par l'un de nous (2), en opérant sur une partie aliquote du liquide, en général 10 cc., et l'on rapportait les résultats calculés en saccharose à la totalité du liquide, en attribuant à celui-ci la densité 1,06. L'exactitude du dosage atteignait au moins 1 0/0.

Nous nous sommes aperçus, au cours de nos recherches, que l'activité diastasique de la poudre de levure ou, plus exactement, des substances solubles qu'on en tire, n'était pas constante, mais diminuait peu à peu avec la durée de conservation.

Heureusement pour la rigueur des résultats définitifs, des expériences particulières nous ont convaincus en même temps que la dose optimale d'acide était, dans une large mesure, indépendante de l'activité diastasique. Nous avons obtenu, par exemple, avec

(1) Nous n'avons pas trouvé que la solution diastasique inactivée se comportât autrement que l'eau pure.

(2) Gab. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 1285; 1906.

l'acide monochloracétique et des quantités de sucrase variant de 1 à 4, les poids suivants de saccharose hydrolysés, en vingt-quatre heures et à + 28° :

Concentrations de l'acide.	Proportions de sucrase.			
	1 cc.	2 cc.	3 cc.	4 cc.
m/1600	68	132	221	335
m/1800	71	135	225	342
m/2000	81	151	244	349
m/2200	75	148	221	335
m/2500	75	143	218	335

On voit par ces résultats que la dose optimale d'acide est restée voisine de m/2000.

Néanmoins, pour que nos expériences restassent aussi comparables que possible, nous avons renouvelé jusqu'à cinq fois la préparation de la poudre de levure durant l'année qui a été nécessaire à nos recherches. A en juger par le dosage des matières solubles, répété sur deux de ces nouvelles préparations, la composition de la poudre de levure est restée la même à environ 2 0/0 près (trouvé : matières solubles 45,8 et 44,0 0/0). Quant à l'activité relative de la solution de sucrase, elle n'a guère varié que dans le rapport de 1 à 1 1/2.

Résultats expérimentaux. — Etant données la sensibilité et la précision de la technique dont nous nous sommes servis, nous avons toujours pu déterminer nettement la quantité optimale d'acide à 10 0/0 près; autrement dit, la courbe représentant les résultats d'expérience a toujours présenté une inflexion accusée pour des teneurs acides différant, en plus ou en moins, de 10 0/0 de la concentration donnée comme la plus favorable à l'action de la sucrase. Lorsqu'on fait intervenir, pour le dosage du sucre hydrolysé, la méthode polarimétrique avec, presque fatalement, une proportion trop grande de sucrase ou trop petite de saccharose, on obtient, au contraire, des courbes à plateau plus ou moins étendu, surtout avec les acides faibles, et le degré d'approximation est diminué d'autant.

Ne pouvant donner en détail les résultats de nos expériences qui ont exigé près d'un millier de dosages de sucre, nous les résumons en un tableau.

La première colonne comprend les noms des composés acides examinés, divisés en quatre séries : acides monobasiques, bibasiques, tribasiques et sels acides, séries dans lesquelles les termes se succèdent d'après leur activité décroissante. C'est seulement, en effet, comme dans le cas de la peroxydiastase (1), après cette

(1) *Loc. cit.*

subdivision préalable, qu'il est possible de faire ressortir une relation évidente entre l'influence des acides sur la sucrase et leurs propriétés générales.

Noms des acides.	Poids moléculaire.	Concentrations optima.	Concentrations optima (HCl = 100).	Activité catalytique (HCl = 100).
Monobasiques.				
Benzène-sulfonique	158	m/13.000	465	104,4
p-Toluène-sulfonique	172	m/12.000	430	»
p-Xylène-sulfonique	186	m/12.000	430	»
Trichloracétique	163,5	m/12.000	430	75,4
Naphtalène-sulfonique	208	m/10.000	360	»
Dichloracétique	129	m/6.000	215	27,1
Nitrique	63	m/3.500	125	100
Chlorhydrique	36,5	m/2.800	100	100
Monochloracétique	94,5	m/2.000	71,5	4,84
Formique	46	m/400	14,3	1,53
Acétique	60	m/300	10,7	0,40
Isobutyrique	88	m/16	0,57	0,33
Lactique	90	m/15	0,53	1,07
Butyrique normal	88	m/12	0,43	»
Propionique	74	m/10	0,36	»
Benzoïque	122	inactif à saturation m/50		
Bibasiques.				
Sulfurique	98	m/3.600	128,5	107,2
Oxalique	90	m/500	17,9	37,14
d-Tartrique	150	m/275	9,82	»
l-Tartrique	150	m/275	9,82	»
Malonique	104	m/90	3,21	6,16
Malique	134	m/55	1,95	2,54
Succinique	118	m/24	0,86	1,19
Tribasiques.				
Phosphorique	98	m/550	19,6	18,63
Arsénique	142	m/330	11,8	14,43
Citrique	192	m/310	11,07	5,17
Borique	62	m/4	0,14	»
Sels acides.				
Sulfate monopotassique	136	m/850	30,4	»
Oxalate monopotassique	128	m/28	1	»
Citrate monopotassique	230	m/20	0,72	»
Tartrate monosodique	172	m/14	0,50	»
Phosphate monopotassique	136	m/11	0,39	»
Malonate monosodique	126	m/5,5	0,2	»
Succinate monosodique	140	inactif à saturation 2 m		

Les autres colonnes indiquent successivement : les poids moléculaires des composés acides, supposés exempts d'eau de cristallisation ou d'hydratation ; les concentrations optimales, en molécules-grammes par litre, d'après les courbes que nous avons dessinées dans chaque cas ; les concentrations optimales rapportées à celle de l'acide chlorhydrique, faite égale à 100 ; enfin, pour servir de terme de comparaison, les activités catalytiques de la plupart des acides examinés vis-à-vis du saccharose, d'après les expériences d'Ostwald (1).

Une constatation importante ressort immédiatement de l'examen comparatif des deux dernières colonnes de ce tableau ; c'est que, dans chaque série d'acides, l'ordre décroissant est le même, qu'il s'agisse de la concentration optimale vis-à-vis de la sucrase ou de l'activité catalytique vis-à-vis du saccharose. Sur les 18 acides étudiés à la fois par Ostwald et par nous, il n'y en a que trois qui fassent exception : les acides trichloracétique, dichloracétique et lactique. En négligeant ces exceptions, on pourrait donc dire, d'une manière générale, que chaque acide d'une série conserve dans le phénomène diastasique la même place, par rapport aux autres, que lorsqu'il agit seul sur la substance hydrolysable.

Cette relation est d'accord avec la théorie des actions diastasiques émise par l'un de nous (2), théorie d'après laquelle l'acide sous la forme qu'il affecte dans la solution diluée est le véritable agent actif de la catalyse ; la substance colloïdale, à laquelle on attache trop étroitement d'habitude l'idée de diastase, n'étant qu'une complémentaire activante.

Si, au lieu de comparer seulement l'ordre de classement des acides, on examine la grandeur relative de leur activité, on trouve encore, comme dans le cas de la peroxydiastase, que la proportionnalité est différente en présence et en l'absence du ferment. Tandis que, pour les acides monobasiques, par exemple, l'activité varie, en présence de la sucrase, de 464,3 (acide benzène-sulfonique) à 0,57 (acide isobutyrique), elle ne varie plus, pour les mêmes acides, en l'absence de la diastase, que de 104,4 à 0,33. On dirait que la substance diastasique distend l'échelle d'activité des acides. Remarquons que cette influence est moins grande sur

(1) *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. 29, p. 385 ; 1884. Les résultats d'Ostwald sont rapportés aux solutions normales ; nous les avons calculés en solutions moléculaires pour faciliter la comparaison.

(2) *Loc. cit.*

les acides bibasiques et devient inverse sur les acides tribasiques (1).

A la suite de recherches du plus grand intérêt sur le rôle de la concentration ionique dans le dédoublement provoqué par plusieurs diastases, Sörensen est arrivé à conclure que la concentration optimale en ions hydrogène dans l'hydrolyse du saccharose par la sucrase est, à très peu près, indépendante du réactif acide utilisé (2). Dans les circonstances où il s'est placé, cette concentration est restée comprise, pour les acides sulfurique, phosphorique et citrique, entre $10^{-4,4}$ et $10^{-4,6}$. Si l'on tient compte des rapports qualitatifs et quantitatifs qui rattachent l'activité catalytique des acides sur le sucre à leur degré de dissociation électrolytique, on voit que nos résultats sont, dans leur allure générale, en accord avec ceux de Sörensen (3). Il n'en est plus tout à fait de même si l'on considère les exceptions que nous avons signalées et l'extraordinaire activité relative de certains acides en présence de la sucrase.

Le déplacement des acides trichloracétique et dichloracétique par rapport à l'acide chlorhydrique, quand on passe de la catalyse simple à la catalyse diastasique, ne peut être dû à des erreurs

(1) C'est même pourquoi le classement de tous les réactifs acides que nous avons étudiés en une seule série ne laisse presque pas apparaître de points communs avec le tableau d'Ostwald.

(2) En représentant en ions hydrogène les concentrations optimales données par Fernbach pour les acides sulfurique, oxalique, tartrique, succinique, lactique et acétique dans le cas de la sucrase d'*Aspergillus niger*, Kanitz (*Archiv. ges. Physiol.*, t. **100**, p. 547; 1903) avait déjà entrevu cette relation. Il aurait pu, il est vrai, en entrevoir aussi bien une autre, car il avait choisi dans les données numériques de Fernbach des valeurs tout à fait arbitraires, par exemple, 0gr,1 d'acide tartrique ou d'acide lactique au lieu de 1 gr. et de 5 gr.

Les recherches récentes de H. Euler et Beth af Ugglas (*Zeits. physiol. Chem.*, t. **65**, p. 124; 1910) de L. Michaelis et H. Davidson (*Bioch. Zeits.*, t. **35**, p. 386; 1911) ont, au contraire, apporté des résultats dignes d'être pris en considération en faveur de la théorie de Sörensen.

(3) A propos de leurs recherches sur la destruction de la sucrase de levure par les alcalis et les acides, Hudson et Paine (*Journ. Amer. chem Soc.*, t. **32**, p. 774; 1910) ont fourni quelques résultats numériques d'après lesquels l'hydrolyse diastasique du sucre, à la température de +30°, présenterait un optimum: avec les acides bromhydrique, chlorhydrique, sulfurique et tartrique, à la concentration de 1/2000 normale; avec les acides nitrique, phosphorique et oxalique, à la concentration de 1/1470 normale; avec l'acide acétique, de 1/1000 normale; l'acide borique, de 1/715 et l'acide citrique de 1/666.

Ces résultats, malheureusement, ne sont pas assez précis pour que l'on puisse en tirer avec certitude quelque relation générale.

dans nos expériences; il existe presque aussi net, d'ailleurs, dans le cas de la peroxydiastase.

Quant à l'extraordinaire activité des acides placés en tête du tableau dans l'hydrolyse du saccharose par la sucrase, elle ne saurait s'expliquer non plus par des erreurs expérimentales. Et l'on ne peut guère l'expliquer davantage avec les notions physico-chimiques courantes. Lorsqu'Ostwald a déterminé l'activité catalytique des acides sur le sucre, il s'est servi de solutions acides normales, dans lesquelles la dissociation électrolytique n'était pas complète. Dans nos expériences, au contraire, la dilution des acides forts est si grande, qu'il faut considérer la dissociation de ces acides comme totale. Alors, les richesses en ions hydrogène deviennent proportionnelles aux quantités d'acides ajoutées et l'on ne peut comprendre comment l'ion hydrogène provenant de l'acide benzène-sulfonique ou de l'acide trichloracétique est environ 4 fois et demi plus actif que celui de l'acide chlorhydrique.

En résumé, dans le cas de la peroxydiastase, de la sucrase et, sans doute, de beaucoup d'autres ferments solubles, il semble nécessaire d'admettre qu'en présence de la substance colloïdale spécifique, de la complémentaire activante, l'activité des acides ne dépend pas seulement des ions hydrogène qui proviennent de leur dissociation électrolytique, mais encore, dans une assez large proportion, de la nature des radicaux ou anions auxquels cet hydrogène est attaché dans la molécule acide.

N° 25. — Le tartrate de chaux surtartriqué de l'industrie; par M. P. CARLES.

(13.1.1912)

Dans certaines contrées des pays viticoles d'Europe et même d'ailleurs, on s'applique de plus en plus à recueillir l'acide tartrique des déchets vinicoles tels que les vinasses de distillation et plus encore des marcs de vendange.

Pour ces derniers, on a deux moyens chimiques principaux :

1° Le lessivage simple par l'eau chlorhydrique et la précipitation par la chaux;

2° Le lessivage par l'eau sulfurique avec saturation à point par la soude et précipitation finale par un sel de potasse en proportion du tartrate de chaux naturel du marc.

Ce dernier procédé est assurément le plus rémunérateur, du moins quand le bitartrate de potasse est le tartrate franchement

dominant. Mais son application comporte vers la fin une délicatesse de touche qui n'existe pas avec la transformation de la solution chlorhydrique en tartrate de chaux. Celle-ci est plus à la portée de tout le monde. Du reste, quand le tartrate de chaux domine dans le marc, c'est la méthode à l'acide chlorhydrique qui s'impose.

C'est ce qui arrive dans certaines provinces espagnoles où quelques praticiens sont arrivés à livrer de fort beaux produits cristallins qu'on n'eût osé espérer il y a peu d'années. En voici une preuve : Des fabricants d'acide tartrique étrangers, mis en goût par ce progrès croissant, sont arrivés à demander des tartrates de chaux à 60 0/0 d'acide tartrique, sous prétexte qu'ils en avaient déjà en main. Un fabricant habile, mais décontenancé sur ce point, a reçu de nous en substance l'avis suivant : Livrer du tartrate de chaux à 60 0/0 d'acide tartrique est, *a priori*, impossible, puisque le tartrate de chaux chimiquement pur et normal n'en renferme que 57.69 0/0.

Mais, comme ce tartrate renferme 27 0/0 d'eau de cristallisation et que 7 0/0 de cette eau disparaissent à l'étuve entre 80 et 90° (1), on comprend qu'un produit riche ainsi déshydraté puisse arriver aux 60 0/0 d'acide tartrique demandés.

L'exigence des usiniers n'est donc pas irréalisable et on comprend qu'ils accordent même une prime à ceux qui leur offrent un tartrate réalisant à la fois la pureté, la richesse et pour les grands voyages le minimum de frais de transport afférents à la réduction de poids et de volume.

BIBLIOGRAPHIE

Alcool méthylique, Vinaigres (Acides acétiques industriels, Acides acétiques dénaturés, Acétates, Acétone) par **Louis CALVET**, chimiste en chef du Laboratoire central du Ministère des Finances; chez Ch. Béranger à Paris.

Cet ouvrage fait partie de la collection des manuels pratiques d'Analyses chimiques à l'usage des Laboratoires officiels et des

(1) Voir *Dérivés tartriques du vin* du Dr P. Carles, p. 109, Féret et fils éditeurs, Bordeaux.

Experts, publiés sous la direction de MM. F. Bordas et Eug. Roux, qui comprend déjà le traité *Alcools* du même auteur.

Ce nouveau manuel est divisé en trois parties. Dans la première, l'auteur a rassemblé les documents concernant l'alcool méthylique et les méthylènes, leur dénaturation, leurs altérations et falsifications, leur examen analytique et leur régime fiscal. Dans la deuxième partie, on trouvera tous les renseignements concernant les vinaigres de diverses origines (vinaigres de vin, de cidre et de poiré, de bière, d'alcool, etc.) et leur analyse, les acides acétiques et leur dénaturation, les acétates, l'acétone et les huiles d'acétone. Quant à la troisième partie, elle comprend les tableaux et données numériques qui se rapportent à l'analyse des produits précédemment envisagés. Enfin, l'auteur a ajouté en appendice les textes de tous les documents législatifs, lois, décrets, arrêtés et circulaires relatifs à l'alcool méthylique, aux vinaigres et aux acides acétiques, y compris ceux qui concernent le service de la répression des fraudes. M. SOMMELET.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Action du soufre sur les sulfures aromatiques ; J. BŒSEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 137-141 ; 5.1911). — La réaction $(C^6H^5)^2SO^2 + S = SO^2 + (C^6H^5)^2S$ a lieu presque quantitativement (Krafft et Vorster, *Bull.* (3), t. **12**, p. 264). Par contre, les diphénylsulfones méthylées ou halogénées se décomposent d'une façon plus profonde. $C^6H^5.SO^2.C^6H^4Br_4$ donne par chauffage avec S à 250°, $SO^2 + C^6H^5Br$; $Cl_4C^6H^4.SO^2.C^6H^4Cl_4$, à 250-275°, fournit $SO^2 + C^6H^4Cl^2_{1.4}$; $Cl_4C^6H^4.SO^2.C^6H^4Br_4$ donne $SO^2 + C^6H^4BrCl_4 + C^6H^4Br^2_{1.4}$; $Br_4C^6H^4.SO^2.C^6H^4Br_4$ donne, à 250-275°, $SO^2 + C^6H^4Br^2_{1.4}$ et à 360° subit une déc. totale ; $Br_4C^6H^4.SO^2.C^6H^4.CH^3_4$ donne, à 200-250°, $H^2S + H^2O + HBr$ et à 340°, SO^2 + traces de $HBr + C^6H^4Br^2$; $CH^3_4.C^6H^4.SO^2.C^6H^4.CH^3_4$ fournit, à 200-250°, H^2S. M. SOMMELET.

Etudes sur la constitution de la bixine ; J. F. B. van HASSELT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 1-47 ; 5.1911). — La *bixine* est le principe colorant du *rocou* produit par le *Bixa orellana L.* Elle

a déjà fait l'objet de quelques recherches (Etti, *D. ch. G.*, t. **11**, p. 864 ; Zwick, *Arch. d. Pharm.*, t. **238**, p. 58 ; Marchlewski et Matejko, *Bull. Acad. Sc. Cracovie*, 1905, p. 745). On l'extrait du rocou en privant d'abord ce dernier des matières sol. dans l'acétone, puis en épuisant le résidu obtenu au moyen de $CHCl^3$ qui dissout la bixine ; crist. tricliniques de formule $C^{29}H^{34}O^5$; elle se conduit vis-à-vis des alcalis comme un acide monobasique, mais avec un excès de KOH, elle se transforme en un sel bipotassique dérivé de la *norbixine*, avec perte de CH^3OH. *Norbixine*, poudre microcrist. rouge pâle (alc. amylique), insol. $CHCl^3$,CS^2,CCl^4, peu sol. alcool, éther, acétone, méthyléthylcétone, éther acétique, plus sol. $C^2H^4O^2$, alc. isobutylique et isoamylique. Le bixinate de K, traité en sol. alcool. par $SO^4(CH^3)^2$, fournit la *méthylbixine* $C^{30}H^{36}O^5$, crist. tricliniques sol. $CHCl^3$, acétone, $C^2H^4O^2$, éther acétique, moins sol. C^2H^5OH et CH^3OH, colorée en bleu par SO^4H^2, transformée en norbixine par KOH méthylalcool. à 120° ou par KOH éthylalcool., non méthylable par $SO^4(CH^3)^2 + KOH$; la norbixine conduit de même par méthylation à la méthylbixine. La bixine est donc la méthylnorbixine. *Éthylbixine* $C^{28}H^{30}O^3(OCH^3)(OC^2H^5)$ (bixine + $SO^4(C^2H^5)^2$ + KOH en milieu alcool.), rhombes violets, très sol. $CHCl^3$, acétone, éther acétique, f. à 138°. *Monoéthylnorbixine* $C^{28}H^{30}O^3(OC^2H^5)(OH)$, par saponification de la bixine par KOH alcool. puis éthylation par $SO^4(C^2H^5)^2$, aig. rouges (ac. acétique) f. à 176°. La norbixine étant dihydroxylée et ses hydroxyles n'ayant pas la même valeur, donne deux dérivés méthyléthylés isomères : l'un d'eux est l'éthylbixine décrite plus haut et f. à 138°, le 2° (*éthylisobixine*) se forme en méthylant la monoéthylbixine f. à 176° et constitue des rhombes rouges f. à 149°. *Diethylnorbixine* $C^{28}H^{30}O^2(OC^2H^5)(OC^2H^5)$, rhombes bleus (acétone), f. à 121°. *Isobixine* $C^{29}H^{34}O^5$ (saponification partielle de la méthylbixine par KOH alcool.) ; crist. ($C^2H^4O^2$) f. à 178°, plus sol. $CHCl^3$ que la bixine, non saponifiable en sol. aqueuse. *Bixinate de K*, $C^{28}H^{30}O^3(OK)^2(OCH^3)$, aig. violettes insol. eau, sol. alcool. ; *norbixinate de K*, $C^{28}H^{30}O^3(OK)$, aig. rouge clair, assez sol. eau ; *norbixinate monopotassique* $C^{28}H^{30}O^3(OK)(OH)$, poudre crist. insol. eau, peu sol. éther acétique ; *norbixinate de Na*, poudre microcristalline. La bixine et ses dérivés, réduits par Zn + $C^2H^4O^2$, fournissent des dihydrodérivés jaunes et crist. ; *dihydrobixine* f. à 200° ; *dihydrométhylbixine* f. à 174° ; *dihydro-isobixine* f. à 190° ; *dihydronorbixine* se déc. à 235°. La bixine en sol. chloroformique ou acétique fixe Br^{10} en donnant le *décabromure de bixine* $C^{29}H^{34}O^5Br^{10}$, poudre incolore, sol. éther, peu sol. alcool ; la méthylbixine donne

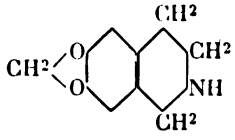
un *décabromure* $C^{30}H^{36}O^5Br^{10}$, poudre incolore, insol. KOH. Chauffée à 190°, la bixine se déc. avec formation de m-xylène.

M. SOMMELET.

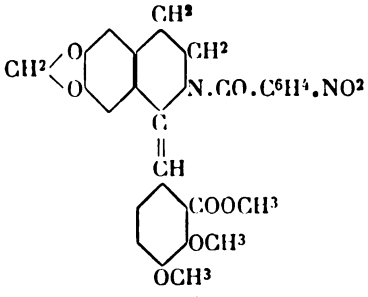
Sur le principe amer de l'Andrographis paniculata; K. GORTER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 151-160; 6.1911). — Les feuilles sèches de l'*Andrographis paniculata* Nees, épuisées par l'alcool bouillant, cèdent à ce solvant l'*andrographolide* $C^{20}H^{30}O^5$, cryst. monocliniques (alc. méthylique) f. à 218° (déc.), assez sol. CH^3OH, peu sol. $CHCl^3$, très peu sol. éther et eau ; $[\alpha]_D^{26} = -126°$ (sol. acétique à 2 0/0) ; c'est une comb. à fonction lactonique donnant un *triacétylé* $C^{26}H^{36}O^8$, aig. (alcool) f. à 129° ; cet éther acétique fixe en sol. chloroformique Br^2 en donnant un *dibromure* $C^{20}H^{27}O^5(CO.CH^3)^3Br^2$, aig. (alcool) f. à 174-175°. L'andrographolide, en sol. acétique, fixe 3 HBr en donnant une comb. $C^{20}H^{33}O^5Br^3$ amorphe ; elle se dissout à chaud dans KOH en donnant le *sel de K de l'acide andrographolique*, $C^{20}H^{31}O^6K + 2H^2O$. L'*acide* libre, $C^{20}H^{32}O^6$, forme des aig. (alc. méthylique) f. à 188°, peu sol. eau, éther, assez sol. C^2H^5OH et CH^3OH, $[\alpha]_D^{26} = +14°,4$.

M. SOMMELET.

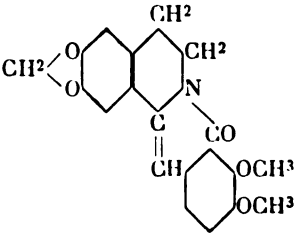
Synthèse de l'oxyberbérine; A PICTET et A. GAMS (*C. R.*, t. **152**, p. 1102; 4.1911). — L'homopipéronylamine, traitée par CH^2O en présence de HCl conc., fournit la *norhydrohydrastinine* (méthylène-dioxytétrahydro-isoquinoléine) (I), liq., $Eb_{50} = 197$-199°.



(I).



(II).



(III).

Le dér. o-nitrobenzoylé de celle-ci, condensé avec l'opianate de

méthyle en présence de SO^4H^2 conc., donne un *produit neutre* (II), F. 156-158°, qui, saponifié par KOH alcoolique à 140-150°, donne l'*oxyberbérine* (III), F. 199-200°, identique au produit provenant de la berbérine naturelle. L'oxyberbérine n'a pu être transformée ni en berbérine, ni en hydroberbérine. R. MARQUIS.

Sur la constitution de la dioscorine ; K. GORTER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 161-176 ; 6.1911). — La *dioscorine* est un alcaloïde extrait des tubercules du *Dioscorea hirsuta Bl.* (voir à ce sujet Boorsma, *Mededeelingen uit'sLands Plantentuin*, t. **13**, 1894 ; H. W. Schutte, *Onderzœkingen over dioscorine*, *Diss.*, 1897 ; K. Gorter, *Annales du jardin Botanique de Buitenzorg* [2], Supplément 3, p. 385). La drogue contient 0.21 0/0 de l'alcaloïde. Celui-ci est une base mono-acide $C^{13}H^{19}NO^2$, distillable dans le vide, f. à 43°,5 ; *bromhydrate* $C^{13}H^{19}NO^2$, HBr, f. anhydre à 213-214° ; *oxalate* $(C^{13}H^{19}NO^2)C^2O^4H^2 + 2\,H^2O$, f. à 69°,5-70°,5 ; *chloroplatinate* f. à 199-200° par chauffage lent, à 211° par chauffage rapide. La dioscorine n'est ni méthoxylée, ni hydroxylée, mais elle renferme probablement une liaison γ-lactonique. Elle donne un *iodométhylate* $C^{13}H^{19}NO^2,CH^3I$, crist. f. à 213°, donnant quand on le traite successivement par AgCl et $AuCl^3$ un *chloraurate*, crist. jaunes (eau) f. à 188° ; *chloroplatinate*, crist. jaune orangé (eau) f. à 218°. KOH à 200-250° déc. la dioscorine avec production de $CH^3.NH^2$ et son iodométhylate avec production de $(CH^3)^2NH$; les autres produits de la transf., identiques dans les deux cas, semblent être un phénol volatil avec la vapeur d'eau et un acide-phénol. L'iodométhylate de dioscorine, traité par Ag^2O, fournit un méthylhydrate que la dist. dans le vide déc. en H^2O, CO^2 et une nouvelle base $C^{13}H^{21}N$, la *desméthyldioscoridine*, liq. à odeur d'aniline, $Eb_8 = 116$-$120°$, insol. eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Cette base fournit elle-même un iodométhylate, puis un méthylhydrate ; ce dernier se déc. par dist. avec H^2O en eau, triméthylamine et un produit non azoté, hydrocarbure non saturé $C^{11}H^{14}$, que l'auteur regarde comme un *butényleycloheptatriène* ; cet hydrocarbure fixe HBr en sol. acétique et le produit d'addition obtenu, chauffé avec la quinoléine, fournit un hydrocarbure aromatique que MnO^4K transforme par oxydation en ac. o-toluique. HgNa hydrogène la dioscorine en donnant naissance à l'*hydro-bis-dioscorine* $(C^{13}H^{20}O^2N)^2$, feuillets (alcool) f. à 266-267° (déc.) ; *chloraurate* $(C^{13}H^{20}O^2N.HCl)^2.2\,AuCl^3$, crist. microscopiques (alcool aqueux) f. à 213° (déc.). L'auteur considère la dioscorine comme un proche *parent de l'ecgonine et comme possédant* une formule de constit.

bicyclique, dérivant à la fois de la pipéridine et de la pyrrolidine. La desméthyldioscoridine serait alors une isobutényl-α-méthyltropidine. Pour la discussion concernant cette constit., voir l'original.

M. SOMMELET.

Recherches sur les oxy-indazols ; P. FREUNDLER (*C. R.*, t. **152**, p. 1256 ; 5.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 601, 657, 735, 778.

Oximes et phénylalcoylisoxazolones obtenues avec les éthers éthyl-, méthyl- et diméthylbenzoylbenzoïques ; A. HALLER et **Ed. BAUER** (*C. R.*, t. **152**, p. 1446 ; 5.1911). — Contrairement aux indications de Hantzsch et Miolati (*D. ch. G.*, t. **26**, p. 1893), l'éther éthylbenzoylacétique, traité par NH^3O et KOH, donne la phényléthylisoxazolone, F. 91°. Il en est ainsi des homologues de l'éther benzoylacétique. *Phénylméthylisoxazolone*, aig., F. 123-124°, sol. NaOH et CO^3Na^2 ; *phényldiméthylisoxazolone*, crist., F. 70-71°. Les éthers benzoylacétiques substitués, traités par le chlorozincate d'hydroxylamine, donnent les oximes corresp. ; *oxime de l'éther benzoylacétique*, prismes (éther + éther de pétrole), F. 80-81° ; *oxime de l'éther benzoyldiméthylacétique*, aig., F. 135-136°. Ces oximes, saponifiées par KOH, se transforment en isoxazolones.

R. MARQUIS.

Azométhines dérivées de la phénylisoxazolone ; A. MEYER (*C. R.*, t. **152**, p. 1677 ; 6.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 704.

Les alcaloïdes de Coca de Java (Erythroxylon novogranatense) ; A. W. K. de JONG (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 204-210 ; 6.1911).

Sur le mécanisme de la fermentation alcoolique ; A. LEBEDEFF (*C. R.*, t. **153**, p. 136-139 ; 7.1911). — (Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 953).

Sur la spécificité de diverses combinaisons du fer au point de vue de leurs propriétés peroxydasiques ; J. WOLFF et **E. de STŒCKLIN** (*C. R.*, t. **153**, p. 139-141 ; 7.1911).

De l'influence du sexe et de la castration sur la quantité des lipoïdes de la bile chez les bovidés ; A. DANIEL-BRUNET et **C. ROLLAND** (*C. R.*, t. **153**, p. 214-215 ; 7.1911).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 JANVIER 1912.

Présidence de MM. BÉHAL et HANRIOT, *presidents*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

M. BÉHAL, avant de quitter le fauteuil de la présidence, retrace à grands traits l'histoire de la Société chimique en 1911.

Il rappelle la création de l'Association internationale des Sociétés chimiques, due à l'initiative de M. Haller.

Il remercie M. Poulenc, grâce auquel la Société a pu participer à l'Exposition de Turin.

Il indique que les extraits du *Bulletin* ont repris une avance notable grâce aux efforts de M. Freundler.

Il considère enfin, comme un gage de prospérité pour la Société, que M. Hanriot ait été désigné comme son successeur.

M. HANRIOT, en prenant la présidence, prononce les paroles suivantes :

MESSIEURS,

En prenant possession de ce fauteuil, je tiens tout d'abord à vous adresser mes profonds remerciements pour l'honneur que vous me faites en m'appelant à présider à nouveau la Société chimique de France.

Mon principal titre à cet honneur est certainement mon dévouement à la Société, ma foi en son avenir, et le désir que j'ai de la voir grandir sans cesse, occupant dans le monde scientifique la place que lui assignent son ancienneté, le nombre et la valeur de ses membres.

M. Béhal vient de vous rappeler combien a été féconde à tous points de vue l'année qui vient de s'écouler. Je ne vous en aurais

pas parlé, puisque le passé ne m'appartient pas, mais il y a dans son allocution un tout petit oubli que je tiens à réparer. Ce qu'il ne vous a pas dit, c'est que c'est à son inlassable activité qu'a été dû le succès de l'association internationale des Sociétés chimiques dont M. Haller a été le promoteur. Ce sera l'honneur de sa présidence et l'année 1911 comptera parmi les plus fécondes pour la Société.

Que sera l'année 1912 ? Cela dépend en grande partie de vous. Apportez-nous de nombreux travaux d'intérêt croissant ; présentez du nouveaux membres, trouvez de généreux donateurs qui nous permettent d'étendre notre champ d'action.

En tout cas, il ne dépendra pas de la bonne volonté de votre président que ces questions, si importantes pour notre Société, ne progressent pendant l'année qui va suivre.

Sont nommés membres résidents :

M. Ph. Canfrère, ingénieur-chimiste, 174, rue du Temple, Paris.

M. Ch. Lormand, pharmacien, 133, rue du Faubourg-du-Temple, Paris.

M. Bridel, préparateur à l'Ecole supérieure de Pharmacie, Hôpital Laennec, Paris.

M. Boiteau, sous-chef des travaux à l'Ecole de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris.

Sont nommés membres non-résidents :

M. P. Sarros, ingénieur-chimiste, chimiste à la Manutention militaire, à Toulouse (Haute-Garonne).

M. le Dr L. Reuter, superintendant de l'Usine de la glycérine et chimiste en chef de *La Union*, S. A., Torréon, Coah. (Mexique.)

Est proposé pour être membre résident :

M. Pluvinage, ingénieur-agronome, 56, rue Rodier, à Paris, présenté par MM. Lindet et Gall.

Sont proposés pour être membres non-résidents :

M. P. Barbezat, licencié ès sciences, 31, avenue de Noailles, à Lyon (Rhône), présenté par MM. Leser et Locquin.

M. J. Arié, ingénieur agricole (E. A. M.), professeur de chimie analytique et de technologie agricole à l'Ecole d'Agriculture, Piracicaba (Sao-Paolo), Brésil, présenté par MM. Godchot et Raynaud.

M. le *prof.* Dr Heinrich Biltz, chemisches Universitäts Labora-

torium, 8 Burgstrasse, à Breslau (Allemagne), présenté par MM. HANRIOT et VALEUR.

M. Thos. STEPHENSON, rédacteur en chef du « Prescreiber », 137, George Street, à Edimbourg (Ecosse), présenté par MM. CROSSLEY-HOLLAND et RITZ.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Cocao and chocolate, de Whymper.

Who's and who in Science, de H. Stephenson (1912).

Alcool méthylique, vinaigres, de L. Calvet.

Die physikalische Chemie der Proteine, de T. Brailsford Robertson.

The geochemical interpretation of water analyses, de C. Palmer.

Datos sobre la jodina rhombifolia, de E. H. Ducloux.

Nouvelle réaction de l'oxyhémoglobine par l'albuminate de manganèse, de G. Rivat.

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert.

MM. L. MEUNIER et A. SEYEWETZ ont déposé un pli cacheté n° 113 à la date du 25 janvier 1912.

M. GRIMBERT offre à la Société, en son nom et en celui de M. Guiart, leur ouvrage sur le *Diagnostic chimique, microscopique et parasitologique*.

Sur une essence retirée du Labdanum.

M. H. MASSON a fait l'étude de l'essence de Labdanum ; le Labdanum est un exsudat de divers Cistus (Cistus Crésicus, Cistus Ladaniférus, Cistacées).

M. H. Masson a caractérisé, dans cette essence, obtenue par distillation du Labdanum à la vapeur d'eau, une série de corps à fonctions diverses tels que : des carbures, des alcools, des cétones, des éthers sels, des phénols, des sesquiterpènes, etc.

Il a identifié les deux cétones suivantes :

1° L'acétophénone, corps pressenti mais non caractérisé nettement jusqu'ici dans les essences naturelles ;

2° Une nouvelle cétone, la triméthyl-1.5.5-cyclohexanone-6 (Eb. HN 177-178°), dont il a établi la constitution par ses produits d'oxydation.

L'auteur poursuit l'étude des autres corps constituants cités ci-dessus.

Sur la sécrétion de la sucrase, diastase inversive du saccharose, par l'Aspergillus niger privé de zinc.

M. Javillier a étudié ce qu'il advient des sécrétions diastasiques de l'*Aspergillus niger* quand on supprime le zinc de son milieu de culture. Il communique en particulier ce qui a trait à la sucrase. L'Aspergillus privé de zinc ne laisse diffuser de sucrase ni dans son milieu de culture, ni dans l'eau distillée quand on remplace par celle-ci le liquide nutritif. Les cellules sécrètent cependant de la sucrase, assez pour intervertir rapidement le saccharose, mais en moindre quantité qu'en présence du zinc ; de plus, la diastase disparait rapidement du mycélium.

Acides et sucrases.

M. Gabriel Bertrand expose les résultats des recherches qu'il a entreprises avec M. et Mme Rosenblatt sur l'hydrolyse comparée du saccharose par divers acides en présence de la sucrase de levure.

De ces résultats et de résultats obtenus antérieurement on est amené à conclure que dans le cas de la sucrase, de la peroxydiastase et, sans doute, de beaucoup d'autres ferments solubles, il semble nécessaire d'admettre, qu'en présence de la substance colloïdale spécifique, de la complémentaire activante du système diastasique, l'activité des acides ne dépend pas seulement des ions hydrogène qui proviennent de leur dissociation électrolytique, mais encore, dans une assez large proportion, de la nature des radicaux ou anions auxquels cet hydrogène est attaché dans la molécule-acide.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 12 JANVIER 1912.

M. Minguin montre une fois de plus, avec les malates et les camphorates d'amines grasses et aromatiques, que les déviations polarimétriques permettent de s'assurer si, dans une solution donnée, un sel de la forme $S = A + B$, dont l'un des constituants est actif *optiquement*, est dissocié.

La déviation d'un mélange d'acide malique et d'amines grasses en solution aqueuse, dans les proportions correspondant au sel neutre, ne change pas par l'addition d'amines. Donc, il n'y a pas hydrolyse.

Les sels neutres existent, puisque les déviations sont différentes de celle de l'acide malique correspondant.

Les malates cycliques existent en dissolution alcoolique à 90°, puisque la déviation est différente de celle de l'acide malique. Ils sont dissociés, puisque la déviation change par addition d'amines. La quantité d'amines, qu'il faut ajouter pour obtenir une déviation constante, indique approximativement le degré de dissociation.

De la même façon, il montre que les camphorates acides d'amines grasses existent en solution alcoolique, qu'ils ne sont pas dissociés.

Les camphorates d'amines cycliques n'existent pas en dissolution ; car les déviations observées sont identiques et égales à celle de l'acide camphorique correspondant, et ne changent pas par l'addition d'amines.

MM. A. Guyot et A. Kovache ont observé que les triarylcarbinols se dissolvent dans l'acide formique cristallisable avec des colorations identiques à celles qu'ils donnent au contact de l'acide sulfurique concentré.

Lorsqu'on chauffe ces solutions formiques, il se produit une décoloration plus ou moins rapide accompagnée d'un dégagement régulier d'acide carbonique, puis la liqueur se trouble et se remplit de cristaux ou de gouttelettes huileuses constitués par le carbure méthanique correspondant ; il y a donc eu réduction du carbinol conformément à l'équation :

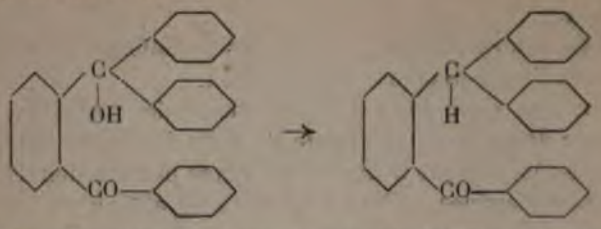
$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}OH + H\text{-}CO^2H = \begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}H + CO^2 + H^2O$$

(R : radical aryle)

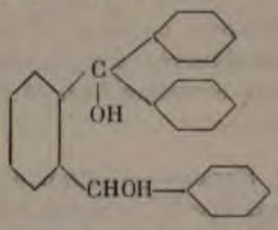
Cette réaction est quantitative ; elle semble très générale et constitue le procédé de beaucoup le plus pratique de réduction des triarylcarbinols en carbures.

Elle présente sur tous les autres procédés de réduction actuellement connus (sauf peut être sur le procédé récent de Tschitschibabin ; *D. ch. G.*, t. **44**, p. 441) l'avantage de n'agir, dans une molécule renfermant plusieurs fonctions réductibles, que sur les hydroxyles carbinoliques, avantage qui a permis aux auteurs de

transformer quantitativement, par simple dissolution dans l'acide formique bouillant, le triphénylcarbinol orthobenzoylé en triphénylméthane ortho-benzoylé :



Avec tous les réducteurs usuels, c'est la fonction cétonique qui subit en premier lieu l'action du réactif conduisant ainsi à la formation d'orthobenzhydryltriphénylcarbinol :



L'acide carbonique dégagé au cours de ces réductions, préalablement débarrassé par barbotage dans l'acide sulfurique concentré des vapeurs d'acide formique entraînées, peut être recueilli et pesé avec la même précision que dans une analyse organique ; et ce dosage, qui s'effectue sur quelques décigrammes de substance, permet de déterminer avec exactitude le nombre des fonctions triarylcarbinoliques existant dans une molécule.

La méthode appliquée au triphénylcarbinol, au triphénylcarbinol orthochloré, au tolyldiphénylcarbinol, au ditolylphénylcarbinol, au triphénylcarbinol orthobenzoylé et au dihydrure d'anthracène γ-hydroxylé γ-triphénylé, a donné des résultats rigoureusement quantitatifs.

Il n'en est pas de même avec le naphtyldiphénylcarbinol, le phénylxanthénol et le dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé γ-diphénylé symétrique où le poids d'acide carbonique trouvé est inférieur à la quantité théorique ; les auteurs se réservent d'étudier de plus près cette anomalie.

Enfin, MM. Guyot et Kovache ont constaté que l'acide formique est absolument sans action sur les bases des colorants proprement dits : tétraméthyldiaminotriphénylcarbinol et hexaméthyltriaminotriphénylcarbinol, et se proposent de rechercher si cette particu-

larité doit être attribuée à une différence de constitution entre les formiates des triarylcarbinols simples et les formiates de ces mêmes triarylcarbinols substitués en para par des auxochromes, comme le veut la théorie quinonique, ou s'il faut en chercher la raison dans une différence d'aptitude réactionnelle due à la basicité de la molécule.

MM. P. Th. Muller et R. Romann ont poursuivi leurs études de solubilité (*Bull. Soc. chim.*, 1911, p. 334). On sait que la solubilité d'un sel peu soluble est susceptible de varier par l'addition d'un autre sel, même si cette addition est très faible ; dans ces conditions, la variation de solubilité ne peut être attribuée à un changement de la nature du solvant, elle résulte d'actions ioniques. La solubilité d'un sel diminue en présence d'un homo-ionique (Nernst 1889) et augmente en présence d'un hétéro-ionique (Noyes 1890). L'augmentation de solubilité est toujours plus faible que la diminution et souvent n'est pas décelable par l'expérience.

Deux ions isomères se comportent-il à ce point de vue comme deux ions différents, c'est-à-dire produisent-ils l'un une diminution, l'autre une augmentation de la solubilité d'un sel correspondant à l'un des ions, ou bien ne sont-ils pas assez différents pour déterminer ces deux effets inverses ?

Nous avons montré (*loc. cit.*) que deux ions cyano-nitrosés présentant l'isomérie de position se comportent comme deux ions différents. Les ions étudiés étant relativement complexes, nous avons contrôlé ce résultat avec des sels plus simples, les butyrates.

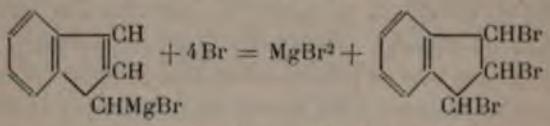
Nous avons trouvé que la solubilité dans l'eau à 25° du butyrate d'argent diminue en présence du butyrate de sodium et augmente légèrement en présence de l'isobutyrate de sodium ; les ions butyriques normal et iso se comportent donc comme deux ions nettement différents.

Passant à une isomérie plus subtile, nous avons étudié celle des acides tartriques. Nous avons déterminé la solubilité dans l'eau à 25° du racémate d'argent, le moins soluble des tartrates d'argent isomères. Nous avons trouvé que le racémate de sodium diminue la solubilité du racémate d'argent plus que ne le fait une quantité équivalente de tartrate de sodium droit ou gauche. Nous pouvons en conclure que les ions tartriques de signes contraires ne s'influencent pas comme deux ions tartriques de mêmes signes, car les racémates en solution étendue sont pratiquement tout à fait dissociés en leurs composants actifs. Ainsi les tartrates, droits et gauches, se différencient nettement par des effets homo-ioniques

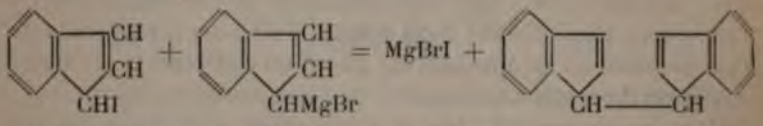
bien que, à un très petit nombre près, ils aient toutes leurs propriétés identiques.

Continuant leurs recherches sur le magnésien de l'indène, MM. V. Grignard et Ch. Courtot ont essayé de le transformer en dérivé α-halogéné dont la constitution permet de prévoir d'intéressantes aptitudes réactionnelles. La méthode de Bodroux ne peut s'appliquer ici :

Le brome réagit à la fois sur le groupement magnésien et sur la double liaison indénique et donne principalement le *tribromo-indane-α.β.γ* fusible à 133-134° (de l'alcool) :

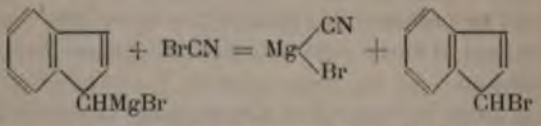


L'iode donne vraisemblablement le dérivé iodé, mais celui-ci réagit immédiatement sur le magnésien, de sorte qu'on n'obtient que l'α-*di-indényle* :



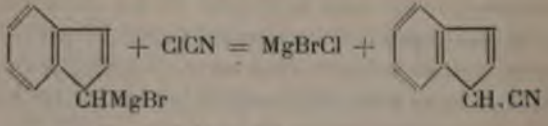
Celui-ci donne deux tétrabromures, l'un, soluble dans $CHCl^3$, fond à 138-139°, l'autre, insoluble, fond à 222-224°.

En faisant réagir le magnésien α-indénique sur le bromure de cyanogène, à 0°, les auteurs ont enfin obtenu l'α-*bromindène*, bouillant à 126°, sous 22 mm. :



Il fixe Br^2 pour donner le tribromindane déjà décrit. Il paraît posséder des propriétés analogues à celles du bromure d'allyle, mais, sans doute, avec plus d'intensité.

Le chlorure de cyanogène, au contraire (1), donne le *nitrile α-indénique*, bouillant à 140-142°, sous 14 mm. :



(1) Grignard, *C. R.*, 1911, t. 152, p. 388.

On n'a pu le saponifier qu'en le transformant en éther imidé, puis en *indène-α-carbonate d'éthyle* (Eb. 140° sous 8 mm.), d'où la soude aqueuse libère l'acide α-indène-carbonique, fus. à 160°, identique à celui obtenu récemment par synthèse directe (1). Bien entendu, les formules adoptées pour représenter les composés précédents ne préjugent rien sur la possibilité de la tautomérie, suivant la théorie de Thiele.

Le dérivé sodé de l'indène donne les mêmes réactions, mais avec des rendements bien inférieurs.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 26. — Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (15e note) ; par M. Paul PASCAL.

(29.12.1911)

Les résultats déjà trouvés dans l'étude des composés halogénés se suffiraient à eux-mêmes et permettraient d'aboutir facilement aux conclusions auxquelles nous voulons arriver.

Nous préférons cependant, pour en élargir la portée, montrer que la dépréciation du diamagnétisme suit les mêmes lois régulières dans les dérivés métalloïdiques et métalliques, où le phénomène est souvent plus net encore.

Nous citerons en particulier les dépréciations suivantes :

	$-10^7 S_M$	$-10^7 S_M$ calculé.	10^7 D.
Trichlorure de phosphore PCl^3.....	660	902,5	242,5
Chlorosulfure de phosphore $PSCl^3$.....	795	1058,5	263,5
Trichlorure d'antimoine $SbCl^3$.....	901	1405,5	504,5
Tribromure d'antimoine $SbBr^3$.....	1082	1734	652
Ethylsilicichloroforme $SiC^2H^5Cl^3$.....	1010	1116	106
Sesquichlorure de silicium $SiCl^3$-$SiCl^3$..	1436	1677	241
Tétrachlorure de silicium $SiCl^4$.....	912	1049	137
Tétrabromure de silicium $SiBr^4$.....	1303	1467	164
Tétrachlorure d'étain $SnCl^4$.....	1201	1346,5	145,5
Tétrabromure d'étain $SnBr^4$.....	1554	1785,5	231,5
Pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$.....	1207	1822,5	615,5
Trichlorure de bore BCl^3.....	624	704,5	80,5

(1) *C. R.*, 1911, t. 152, p. 272.

S'il n'y a, au premier abord, aucune relation simple entre la dépréciation du diamagnétisme et le nombre ou le poids des atomes d'halogènes qui voisinent dans la molécule, tout s'éclaire lorsqu'on traduit graphiquement ces résultats.

Prenons en effet pour abscisses la somme Σa des points des atomes contenus dans le groupement halogéné, et pour ordonnées les baisses correspondantes D du diamagnétisme moléculaire; nous obtenons une série de 45 points, qui, aux erreurs d'expérience près, se groupent au voisinage immédiat de 9 droites passant toutes par l'origine, et régulièrement disposées en éventail.

Chose remarquable, les coefficients angulaires α de ces droites sont multiples d'une même quantité, sensiblement égale à :

$$-0,2468.10^{-7}$$

comme le montrent les chiffres ci-contre :

$10^7 \alpha$.	Calculé.	$10^4 \alpha$.	Calculé.
0,225	0,2468	1,496	1,4808
0,463	0,4936	2,716	2,7148
0,750	0,7404	3,467	3,4552
0,998	0,9872	4,718	4,6892
1,219	1,2340		

Ainsi donc, on a toujours :

$$D = 0,2468.N.10^{-7}.\Sigma a$$

N étant un nombre entier.

D'autre part, a, a', a''..... étant les poids atomiques des halogènes, d, d', d''..., les baisses de leurs susceptibilités spécifiques, on a :

$$D = \Sigma ad = \lambda.\Sigma a$$

et la manière la plus simple d'exprimer les faits consiste à poser :

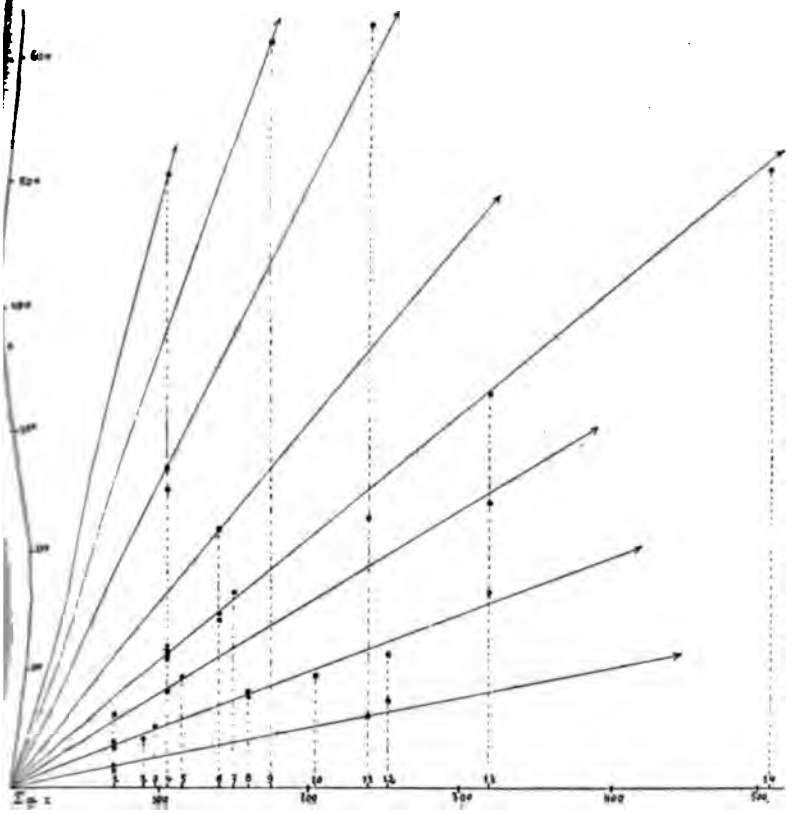
$$d = d' = d'' = \ldots\ldots$$

La baisse de la susceptibilité spécifique est donc la même pour tous les halogènes attachés à un même atome polyvalent central, et comme on peut écrire :

$$d = 0.2468.N.10^{-7}$$

on voit que la baisse de la susceptibilité spécifique se fait par des

sauts brusques égaux à : $-0,2468.10^{-7}$, en nombre égal pour tous les atomes d'un même groupement.



Signification des abcisses numérotées :

1 : Cl^3 = 7.	8 : Br^3 = 160
2 : Cl^2F = 90	9 : Cl^5 = 177,6
3 : BrF = 99	10 : BrI = 207
4 : Cl^3 = 106,5	11 : Br^5 = 240
5 : ClBr = 115,5	12 : I^3 = 254
6 : Cl^4 = 142	13 : Br^6 = 320
7 : Cl^2Br = 151	14 : I^4 = 508

Ce résultat acquiert une importance considérable quand on remarque que toutes les susceptibilités spécifiques des éléments diamagnétiques contiennent cette même quantité comme partie aliquote.

Témoin le tableau suivant, où figurent une dizaine d'éléments *étudiés déjà depuis deux ou trois ans*, et auxquels s'ajoutent quel-

ques autres (Hg, Si, B,...) examinés [illegible]
ment, soit dans leurs composés organiques.

		Susceptibilités spécifiques.
Fluor	$-3,45.10^{-7}$	$= -(14 \times 0,2468 - 0,0050)10^{-7}$
Chlore	$-5,91$	$= -(24 \times 0,2468 - 0,0132)10^{-7}$
Brome	$-3,99$	$= -(16 \times 0,2468 - 0,0112)10^{-7}$
Iode	$-3,66$	$= -(15 \times 0,2468 - 0,0420)10^{-7}$
Oxygène (combiné)	$-3,00$	$= -(12 \times 0,2468 - 0,0384)10^{-7}$
Soufre	$-4,87$	$= -(20 \times 0,2468 - 0,0660)10^{-7}$
Phosphore	$-8,84$	$= -(37 \times 0,2468 - 0,0448)10^{-7}$
Antimoine	$-6,46$	$= -(26 \times 0,2468 - 0,0508)10^{-7}$
Bore	$-6,91$	$= -(28 \times 0,2468 - 0,0004)10^{-7}$
Carbone	$-5,20$	$= -(21 \times 0,2468 - 0,0172)10^{-7}$
Silicium	$-7,40$	$= -(30 \times 0,2468 - 0,0040)10^{-7}$
Mercure	$-1,735$	$= -(7 \times 0,2468 - 0,0070)10^{-7}$

On peut constater d'ailleurs que la baisse de la susceptibilité spécifique des halogènes n'atteint jamais la totalité de leurs parties aliquotes. Ainsi, on trouve :

	Susceptibilités.	Baisse maxima.
Chlore	$-24 \times 0,2468.10^{-7}$	$19 \times 0,2468.10^{-7}$
Brome	$-16 \times 0,2468.10^{-7}$	$10 \times 0,2468.10^{-7}$
Iode	$-15 \times 0,2468.10^{-7}$	$4 \times 0,2468.10^{-7}$

Enfin, dans chaque série homologue, si on excepte le premier terme toujours faiblement diamagnétique, le nombre des parties aliquotes contenues dans les susceptibilités spécifiques, va en décroissant quand croît le poids atomique.

Il est d'ailleurs possible que cette chute du diamagnétisme, attribuée ici à des liaisons multiples, suive également les mêmes lois quantitatives quand elle accompagne une liaison éthylénique certaine, et qu'elle soit due à une baisse de la susceptibilité spécifique atteignant dans les deux atomes conjugués un même nombre de parties aliquotes.

Si on calcule en effet dans cette hypothèse l'influence des doubles liaisons, on trouve :

Liaisons.	10^7 D calculé.	10^7 D observé.
$>C = C<$	59	57
$-N = N-$	20,7	19
$>C = N-$	83,5	85
$>C = O$	69	66
$-N = O$	81,5	84

L'accord entre ces deux séries de nombres semble donc satisfaisant, au degré de précision des mesures.

Pour donner une représentation atomistique de ces résultats, on peut faire appel aux théories quantitatives bien connues de Langevin (1) et de Drude (2) qui ont établi une relation entre la structure électronique de l'atome d'une part, les propriétés diamagnétiques et la valence d'autre part.

Dans cet ordre d'idées, l'analyse magnétique met en évidence dans l'atome diamagnétique une subdivision en sous-atomes, de nature et de nombre variables suivant l'élément considéré ; il y en aurait par exemple 14 dans le fluor, 24 dans le chlore, 16 dans le brome..... 7 dans le mercure.

Un certain nombre de ces sous-atomes (5 pour le chlore, 6 pour le brome, etc.) ne joueraient qu'un rôle effacé dans les phénomènes chimiques ; les autres, plus superficiels sans doute, interviendraient dans le jeu des valences et la différenciation des constitutions moléculaires.

Dans les composés de structure simple, le champ magnétique italiserait les électrons des divers atomes ; la susceptibilité moléculaire serait alors maxima en valeur absolue. La baisse du diamagnétisme observée dans les composés à liaisons multiples (dues au jeu des valences principales ou des valences supplémentaires) s'expliquerait par la conjugaison d'un nombre égal de sous-atomes dans les éléments en relation multiple, provoquant soit une symétrie particulière de cet ensemble de sous-atomes, et par suite un paramagnétisme local, soit l'introduction de forces de liaisons entre les électrons de ces sous-atomes, capables de les soustraire à l'influence diamagnétisante du champ extérieur.

Il n'est pas inutile de rappeler qu'en utilisant nos propres mesures relatives effectuées sur les sels magnétiques simples ou complexes, et en rapprochant celles-ci de ses mesures absolues sur les métaux ferromagnétiques, M. Weiss arrive à la conception encore plus générale d'un constituant universel de la matière magnétique, le *magnéton*, qui diffère de nos sous-atomes en ce qu'il se retrouve identiquement le même dans tous les éléments magnétiques.

Il est bien évident que ces considérations théoriques sur la structure atomique et le mécanisme intime de la saturation des

(1) LANGEVIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 8e série, t. 5, p. 70 ; 1905.

(2) DRUDE, *Annalen der Physik*, t. 319, p. 677 ; 1904.

valences dépassent de beaucoup les besoins actuels de la plupart des chimistes, et certains seraient tentés peut-être d'en dire autant des considérations relatives au jeu des valences supplémentaires.

Mais, même en laissant de côté ces applications particulières et un peu osées de la magnéto-chimie, même en escomptant des modifications fort probables aux lois d'additivité développées plus haut, il est impossible de refuser au champ magnétique une utilité certaine dans la recherche des constitutions.

D'ailleurs, sur certains points, l'analyse magnétique a déjà justifié ces prétentions en permettant de prévoir un certain nombre de faits que des expériences directes ont vérifiés parfaitement.

Parmi les plus frappants, je signalerai d'abord la détermination indirecte de la susceptibilité spécifique de l'hydrogène trouvée égale à :

$$-30,5.10^{-7} \text{ (celle de l'eau étant } -7,5.10^{-7}$$

Or, MM. Kamerlingh-Onnes et Perrier (1) viennent de trouver par une mesure absolue directe sur l'hydrogène liquide la valeur :

$$-(27 \pm 2,7)\,10^{-7}$$

qui s'accorde tout à fait avec mon chiffre, surtout si on ramène celui-ci à la valeur plus sûre peut-être :

$$-29,2.10^{-7}$$

qui correspond à la susceptibilité : $-7,2.10^{-7}$ pour l'eau.

D'un autre côté, l'étude de l'acétylacétone, de l'acétylacétate d'éthyle a donné pour les proportions des deux desmotropes en équilibre des nombres s'accordant bien avec les chiffres récents de Meyer et de Knorr ; la nature céto-énolique de la cyclohexanone a été vérifiée par les travaux de Perkin ; enfin la non-existence d'une forme quinoïdique dans les colorants aminés a été encore démontrée récemment dans le cas particulier de l'auramine par Semper.

Ces faits, entre beaucoup d'autres, justifient le crédit qu'on peut attribuer aux mesures magnéto-chimiques, et on comprendra dès lors que nous abordions avec une certaine confiance l'analyse magnétique des composés organo-métalliques et des composés minéraux.

(Faculté des Sciences de Lille).

(1) KAMERLINGH-ONNES et PERRIER. *Communications from physikal. laboratory, Leiden*, n° 122, p. 10.

N° 27. — Action des alcalis sur les chloraloses ; par MM. M. HANRIOT et André KLING.

(9.6.1911)

Lorsque l'on fait agir à chaud une solution aqueuse de potasse ou de soude sur les chloraloses, la solution brunit immédiatement et l'on obtient un chlorure alcalin, en même temps que les produits de décomposition par les alcalis du sucre qui entrait dans la constitution du chloralose.

Nous avons alors songé à faire agir un alcali anhydre pour éviter l'hydrolyse du chloralose, et, comme la potasse ou la soude réagissaient trop vivement, nous nous sommes adressés à l'ammoniaque en solution alcoolique.

Préparation. — On sature de l'alcool méthylique anhydre avec du gaz ammoniac; on y dissout du parachloralose à raison de 1 p. pour 4 p. d'alcool méthylique, et on chauffe 4 à 5 heures à 150° en tubes scellés. Lors de l'ouverture des tubes, il n'y a pas de pression; le liquide a bruni et sent fortement l'acétamide ; il y a en outre un abondant dépôt de chlorure d'ammonium. On le sépare, on évapore à sec le liquide filtré, on reprend par l'alcool éthéré qui abandonne encore du chlorure d'ammonium, puis on purifie la partie dissoute par des cristallisations répétées.

Finalement, on obtient de belles aiguilles incolores fusibles à 156-157°. Le rendement est environ de 20 0/0 du poids du chloralose employé.

Comme l'analyse avait montré que ce corps renferme encore les 2/3 du chlore du chloralose primitif, nous avions d'abord supposé que l'ammoniaque enlevait une molécule d'acide chlorhydrique d'après l'équation :

$$C^8H^{11}Cl^3O^6 + NH^3 = NH^4Cl + C^8H^{10}Cl^2O^6$$

Or de nombreuses analyses de ce produit nous ont toutes fourni des chiffres d'hydrogène notablement supérieurs à celui qu'exige cette formule :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{12}Cl^2O^6$.	Calculé pour $C^8H^{10}Cl^2O^6$.
C 0/0	34.91	34.91	34.70
H 0/0	4.46	4.35	3.66
Cl 0/0	25.63	25.82	26.00

Nous avons donc dû admettre pour ce corps la formule

$C^8H^{12}Cl^2O^6$ qui ne diffère du chloralose primitif que par le remplacement d'un atome du chlore par un atome d'hydrogène :

$$C^7H^{11}O^6\text{-}CHCl^2$$

Il faut donc admettre qu'une partie du corps sert de réducteur, ce qui explique le faible rendement que donne cette réaction.

Ce corps que nous avons appelé *déchloroparachloralose* fond à 156-157°. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool chauds, mais médiocrement dans les liquides froids. A 18° :

100 parties d'alcool à 95° en dissolvent 7gr,73 ;

100 parties d'eau à 95° en dissolvent 3gr,866 ;

Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = 10°,57$.

Le poids moléculaire (cryoscopie en solution aqueuse) 306 a lieu de 275.

Benzoyldéchloro-p.-chloralose. — On dissout 5 gr. du corps précédent dans 300 cc. d'eau, on ajoute 50 cc. de lessive de soude, puis 20 gr. de chlorure de benzoyle, et on soumet le tout à l'agitation mécanique, jusqu'à ce que l'odeur du chlorure de benzoyle soit à peu près disparue. Le liquide étant resté alcalin, on l'épuise par l'éther, on sèche celui-ci sur de la chaux et on l'évapore. Il reste une masse visqueuse qui ne cristallise que très difficilement. Le mieux est de la dissoudre dans l'éther anhydre et d'abandonner la solution à une lente évaporation. Il se sépare de belles aiguilles blanches.

Hydrolyse du déchloro-p.-chloralose. — On fait bouillir 5 gr. de ce corps pendant 6 heures au réfrigérant ascendant avec 30 gr. d'eau et 7 gr. d'acide chlorhydrique (à 30 0/0), puis on distille. Il passe une petite quantité d'un corps réducteur, tandis que le liquide non distillé renferme du glucose qui a pu être isolé à l'état d'osazone (F = 204°).

Le liquide distillé présente les réactions de l'aldéhyde dichlorée ou de son produit de décomposition par l'eau, le glyoxal ; ainsi, par la phénylhydrazine nous avons obtenu l'osazone du glyoxal fondant à 165°, nous avons également préparé la glyoxime fondant 178-179°, caractérisée par son dosage d'azote (N 0/0, 32,30).

Ainsi, par hydrolyse, ce corps se transforme en glucose et aldéhyde dichlorée :

$$C^8H^{12}Cl^2O^6 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^2H^2Cl^2O$$

ce qui confirme bien la formule que nous lui avions attribuée.

Oxydation du dichloro-p.-chloralose. — On chauffe 1 partie de

ce corps avec 3 parties d'acide nitrique de densité 1. 2 jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, puis on évapore au bain-marie jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit parti, on reprend par l'eau chaude, puis on sature par l'ammoniaque. Il se dépose au bout de quelque temps une poudre blanche, qui, par cristallisation dans l'alcool, fournit des paillettes nacrées. Ce corps n'est pas un sel ammoniacal; en effet l'acide chlorhydrique n'en sépare pas l'ammoniaque. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'alcool. Il fond à 161-162°. (Bain de Hg). A l'analyse il a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^8Cl^2O^5$-$CONH^2$.
C 0/0	33.34	33.33
H 0/0	3.91	3.85
Cl 0/0	24.21	24.61
N 0/0	4.85	4.89

Ce corps est donc non pas le sel ammoniacal, mais l'amide de l'acide que nous cherchions.

Si on la dissout dans l'eau, puis que l'on y dirige un courant de gaz nitreux, il se dégage de l'azote. Au bout de quelques heures de contact, on évapore dans le vide, on reprend par un mélange d'alcool et d'éther, on filtre et on abandonne dans le vide sulfurique. Il se sépare des aiguilles fondant à 120-130°.

Il est impossible d'obtenir des analyses constantes de ce corps qui perd d'une façon continue de l'eau dans le vide sec. En voici un exemple :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}Cl^2O^7$.	Calculé pour $C^6H^8Cl^2O^7$.
C 0/0	34.56	33.21	35.42
H 0/0	4.38	3.46	2.95
Cl 0/0	24.18	24.56	26.20

Ce corps paraît donc être un mélange d'acide et de lactone. On l'obtient plus aisément et plus pur en reprenant directement par l'eau bouillante le produit de l'attaque du chloralose par l'acide nitrique. Il se dissout et dépose par refroidissement des gouttelettes huileuses que l'on amorce avec des cristaux provenant de l'opération précédente. Les aiguilles qui se forment fondent après purification à 129-130° et ont donné l'analyse :

C 0/0..... 35.41 H 0/0..... 3.50 Cl 0/0.... 25.86

Ce corps paraît donc bien être la lactone indiquée plus haut.

α-Chloralose. — L'ammoniaque méthylalcoolique agit sur l'α-chloralose à peu près comme sur le dérivé para, le rendement est toutefois un peu plus fort (25 0/0 du poids de chloralose mis en œuvre).

Le produit formé a de même la formule $C^8H^{12}Cl^2O^6$:

	Trouvé.	Calculé.
C 0/0	34.60	34.90
H 0/0	4.29	4.35
Cl 0/0	25.93	25.82

Il est assez soluble dans l'eau (4.84 0/0 à 15°), plus soluble dans l'alcool et dans l'éther qui l'abandonnent en aiguilles fusibles à 165°.

Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse est $\alpha_D = +9°,96$. Lorsque l'on agite avec du chlorure de benzoyle sa solution potassique, on obtient une masse visqueuse qui, après purification, cristallise en aiguilles fusibles à 146°. C'est le dérivé dibenzoylé $C^8H^{10}Cl^2O^4(C^7H^5O^2)^2$. Elles ont en effet donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Acide benzoïque 0/0	47.09	50.70

Déchlorogalactochloralose $C^8H^{12}Cl^2O^6$. — Le galactochloralose se comporte vis-à-vis des alcalis exactement comme ses isomères dérivés du dextrose. On chauffe en tubes scellés à 150° pendant 6 à 7 heures 100 gr. de galactochloral avec 400 cc. d'alcool méthylique bien anhydre saturé de gaz ammoniac. Le produit de la réaction, évaporé à sec, est repris par un mélange d'alcool (1 p.) et d'éther (2 p.) La solution est purifiée par le noir animal; elle laisse déposer une masse huileuse qui cristallise à la longue (immédiatement si l'on dispose d'un germe) ; on l'essore et on termine la purification par cristallisation dans l'eau. Le rendement est de 25 0/0 du poids du chloralose primitif.

On obtient ainsi un corps fondant à 96°; mais si on le fait cristalliser dans le chloroforme, le point de fusion s'élève brusquement à 133°, et ne revient pas à sa valeur primitive par de nouvelles cristallisations dans l'eau, l'éther ou l'alcool méthylique. Il semble donc que la cristallisation dans le chloroforme ait suffi pour lui imprimer une modification durable.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
C 0/0	34.31	34.91
H 0/0	4.41	4.35
Cl 0/0	25.78	25.82

100 parties d'eau à 15° en dissolvent 7gr,505.

Le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -29°,20$.

Le poids moléculaire déduit de la cryoscopie a été trouvé 279 (théorie 275).

Le chlorure de benzoyle le convertit en un dérivé dibenzoylé fusible à 116°. Acide benzoïque trouvé = 51,69; théorie $C^8H^{10}Cl^2O^4(C^7H^5O^2)^2 = 50,5$. Hydrolysé par l'acide chlorhydrique, il a fourni à la distillation des gouttelettes huileuses donnant une osazone fusible à 168°. (Celle du glyoxal fond à 170°). Ce corps se dédouble donc en donnant de l'aldéhyde dichlorée et vraisemblablement du galactose.

Si l'on chauffe le déchlorogalactochloral avec 3 fois son poids d'acide nitrique ($d = 1,2$), il se dégage abondamment des vapeurs nitreuse, et il reste une masse blanche, pulvérulente, volumineuse, très peu soluble dans l'eau, même à chaud. On l'épuise par l'eau bouillante et par refroidissement il se dépose des cristaux fusibles à 215°. Ce corps est exempt de chlore; il a donné à l'analyse :

C 0/0..... 34.09 H 0/0..... 5.34

L'acide mucique exigerait C = 34,29 ; H = 4,77.

Le coefficient d'acidité a donné 54,13. Celui de l'acide mucique serait 53,33.

Ainsi, contrairement aux autres chloraloses, le déchlorogalactochloral ne donne pas par oxydation d'acide qui lui corresponde; il s'hydrolyse en donnant du galactose que l'acide azotique convertit en acide mucique.

Déchloro-arabinochloralose $C^7H^{10}Cl^2O^5$. — L'arabinochloral est décomposé à 150° par l'ammoniac en solution méthylalcoolique dans les mêmes conditions que les autres chloraloses, mais le rendement en composé déchloré est meilleur; nous en avons obtenu jusqu'à 33 0/0 du poids du chloralose employé.

Le corps se purifie également plus aisément; il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
C 0/0.....	34.46	34.29
H 0/0.....	4.34	4.08
Cl 0/0.....	28.92	28.90

Le poids moléculaire trouvé par la cryoscopie (solution aqueuse a été 257, la théorie étant 245.

Ce corps fond à 88-89° et cristallise fort bien; il peut être distillé sous pression réduite.

100 parties d'eau à 15° en dissolvent 15,076 p. Il est plus soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Son pouvoir rotatoire à 15° est $\alpha_D = -19°,72$.

Le chlorure de benzoyle le transforme en un dérivé dibenzoylé $C^7H^8Cl^2O^3(C^7H^5O^2)^2$. Saponifié par la potasse, il a fourni 53,59 0/0 d'acide benzoïque (la théorie demande 53,90).

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans la benzine, moins dans l'alcool. Il fond à 90°,5.

Si l'on oxyde le déchloro-arabinochloral par l'acide nitrique dans les mêmes conditions que les précédents, on obtient une petite quantité d'un acide, peu soluble dans l'eau froide, et que l'on peut purifier par cristallisation dans l'eau bouillante. Il fond à 215°, et a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^4Cl^2O^6$.
C 0/0	32.48	32.43
H 0/0	1.48	3.10
Cl 0/0	27.36	27.49

L'indice d'acidité a donné 22,15, la théorie 21,62.

Il paraît donc probable qu'il s'agit bien de l'acide déchlorabichloralique, malgré le mauvais chiffre trouvé pour l'hydrogène, mais il serait difficile d'admettre que l'acide azotique ait agi comme réducteur.

Du reste, les rendements en cet acide sont fort mauvais et sa purification malaisée. Il se produit en effet dans la même réaction une petite quantité d'un acide non chloré, à sel de chaux fort peu soluble, et qui paraît être l'acide trioxyglutarique.

Ainsi donc, il ressort de ces recherches que l'ammoniaque alcoolique agit sur tous les chloraloses de le même façon en provoquant le remplacement d'un atome de chlore par un d'hydrogène; c'est là une réaction inattendue dont on ne connaît je crois aucun autre exemple en chimie organique. Nous nous préoccupons actuellement d'étendre cette réaction inattendue à d'autres corps renfermant le groupe CCl^3.

N° 28. — Action du manganèse sur le développement de l'Aspergillus niger; par MM. Gabriel BERTRAND et M. JAVILLIER.

(9.2.1912)

L'influence favorable exercée sur la croissance des végétaux par l'*introduction*, même à l'état de traces, dans le sol ou les milieux

de culture, de certains éléments chimiques, comme le manganèse, le bore, le zinc, etc., qui ne se rencontrent, en général, dans les plantes qu'en très petites proportions, est démontrée aujourd'hui par de nombreuses expériences, entreprises tant au laboratoire que dans la grande culture. L'emploi de plusieurs de ces éléments, en addition aux engrais ordinaires, a pu, dès lors, être proposée avec succès par l'un de nous qui a désigné ces engrais nouveaux, à cause de leur rôle probable, sous le nom « d'engrais catalytiques » (1). C'est ainsi que le manganèse, principalement à l'état de sulfate ou de carbonate, a déjà pris une place intéressante dans la pratique agricole.

Nous nous sommes demandés si l'influence exercée séparément par divers éléments catalytiques était cumulative, c'est-à-dire s'il était possible, en ajoutant à la fois deux ou trois de ces éléments, d'obtenir des augmentations de récolte supérieures à celles que l'on obtient par l'addition d'un seul. Il y avait là, en effet, un problème de grand intérêt au point de vue théorique comme au point de vue pratique.

Pour arriver à une solution satisfaisante, nous nous sommes adressés, en ce qui concerne la plante, à l'*Aspergillus niger* v. Tieg. et, en ce qui concerne les éléments catalytiques, au zinc et au manganèse. L'*Aspergillus* offre l'avantage de pouvoir être cultivé en toutes saisons et de fournir, en peu de temps, des récoltes assez abondantes et très régulières. En outre, l'influence exercée sur cette moisissure par l'un des éléments que nous nous proposions d'étudier, le zinc, est déjà bien connue depuis les recherches de Raulin (2), étendues et précisées par l'un de nous (3). Quant au manganèse, nous l'avons choisi parce que son action avait été examinée antérieurement par certains auteurs (4). Néanmoins, comme une lecture attentive des travaux publiés à ce dernier sujet faisait naître quelques critiques et ressortir d'im-

(1) Gab. BERTRAND. Sur l'emploi favorable du manganèse comme engrais (*C. R.*, t. **141**, p. 1255; 1905). Le manganèse dans la nature (*Rev. gen. de Chim.*, t. **8**, p. 215; 1905). Sur les engrais catalytiques (*C. R. des Congrès de Chim.* appliquée de Berlin 1903, de Rome 1906 et de Londres 1909).

(2) Etudes chimiques sur la végétation (*Thèse, doct. ès-sc.*) Paris, 1870.

(3) M. JAVILLIER. Sur l'influence favorable de petites doses de zinc sur la végétation du Sterigmatocystis nigra (*C. R.*, t. **145**, p. 1212; 1907). Sur la fixation du zinc par le Sterigmatocystis nigra (*C. R.*, t. **146**, p. 365; 1908). Recherches sur la présence et le rôle du zinc chez les végétaux (*Thèse doct. sc.*, Paris, 1908).

(4) En particulier : RICHARDS *Jahresb. wiss. Bot.*, t. 30, p. 665, 1897; KANTER, *Diss.* St-Pétersbourg, 1903; Gössl, v. ci-après.

portantes lacunes, nous avons dû, avant d'aborder le problème que nous voulions résoudre, reprendre l'étude particulière de l'action du manganèse sur l'*Aspergillus niger*. Ce sont les résultats de cette étude préliminaire que nous donnons dans le présent mémoire.

Au début de ses recherches sur l'alimentation minérale de l'*Aspergillus niger*, en 1863, Raulin considérait le manganèse comme un élément très utile et presque nécessaire au développement de la moisissure (1). Dans la suite, ce savant découvrit l'importance, passée d'abord inaperçue, du fer et du zinc, et il n'obtint plus, avec le manganèse, que des résultats inconstants. « Faut-il en conclure, écrit-il dans sa thèse (2), que les sels de manganèse ont agi par les sels de fer ou de zinc qu'ils pouvaient contenir ou bien que le manganèse remplace le fer (ou même le zinc) physiologiquement, comme il le remplace souvent dans les réactions chimiques? ». « Je ne saurais, ajoute-t-il, me prononcer à cet égard » ; et c'est sans doute par suite de cette indécision que Raulin ne fit pas figurer le manganèse dans la formule définitive de son milieu de culture.

Gössl (3), en 1905, en ajoutant des doses croissantes de sulfate de manganèse à des cultures d'*Aspergillus niger* ou de *Penicillium glaucum*, a obtenu avec des milieux de composition variable, — sucrés, peptonés, glycérinés, — des augmentations croissantes de récolte. Toutefois, cet expérimentateur ne s'est pas mis en garde contre les causes d'erreur signalées par Raulin ; il a utilisé des « sels purs » du commerce, sans ajouter s'il avait vérifié leur degré de pureté et, notamment, l'absence complète du zinc dans le sulfate de manganèse.

Les produits dont nous nous sommes servis dans nos propres expériences ont été examinés au préalable, au point de vue de la présence du zinc. Pour ce qui est, particulièrement du sulfate de manganèse, — bien que notre méthode de recherche (4), appliquée à 10 gr. de sulfate pur de manganèse du commerce ne

(1) Etudes chimiques sur la végétation des mucédinées, particulièrement de l'*Ascophora nigrans* (*C. R.*, t. **57**, p. 228; 1863).

(2) Thèse citée, p. 163.

(3) *Ueber das Vorkommen des Mangans in der Pflanze. Beihefte z. bot. Centralb.*, t. **18**, 1re partie, p. 119 ; 1905.

(4) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **1**, p. 63; 1907 et t. **3**, p. 114; 1908.

nous ait pas apporté la certitude de la présence du zinc (1), — il nous a paru utile de le préparer nous mêmes en partant du permanganate de potassium pur. Le permanganate a d'abord été recristallisé; les cristaux ont ensuite été dissous et la dissolution traitée par un courant de gaz sulfureux jusqu'à décoloration. Le bioxyde précipité a été lavé à fond par une série de délayages dans l'eau pure (redistillée dans le vide avec un appareil en verre), suivis de centrifugations; il a été finalement remis en suspension dans l'eau et redissous par un courant d'anhydride sulfureux. La liqueur a été concentrée pour faire cristalliser le sulfate de manganèse et les cristaux essorés à la trompe.

Il importait, d'autre part, que les diverses substances entrant dans la composition du milieu de Raulin fussent exemptes de manganèse. Or, l'examen de ces substances — fournies comme pures par le commerce — nous a montré que plusieurs d'entre elles renfermaient des quantités appréciables de manganèse. C'était le cas, en particulier, pour le carbonate de magnésium et le sulfate ferreux. Devant la difficulté d'éliminer rigoureusement le manganèse de ces deux sels, nous leur avons substitué le sulfate de magnésium et le sulfate ferrico-ammonique, plus facile à obtenir purs. La formule de Raulin a dû, par suite, subir une modification; elle est devenue la suivante:

Eau	1000gr
Sucre	46,6
Acide tartrique	2,66
Carbonate de potassium	0,40
Nitrate d'ammonium	2,66
Phosphate d'ammonium	0,40
Sulfate d'ammonium	0,155
Sulfate de magnésium	0,710
Alun de fer	0,81
Silicate de potassium	0,046

Des recherches entreprises récemment sur des quantités suffisantes de matière première nous ont montré que le nitrate d'ammonium, le phosphate d'ammonium et le saccharose que nous

(1) Lorsqu'on précipite la solution de sulfate de manganèse par l'eau oxygénée et l'ammoniaque, l'oxyde de manganèse précipité peut entraîner partie ou totalité du zinc, lorsqu'il y a une énorme disproportion entre les quantités de manganèse et de zinc, ce dernier n'étant qu'à l'état de trace; on peut alors craindre de ne pas réaliser une *complète séparation* des éléments en faisant *même une série de redissolutions et de reprécipitations.*

utilisions n'étaient pas non plus rigoureusement exempts de manganèse. Le taux d'impureté était de l'ordre du 100.000.000e pour le sucre, du 10.000.000e pour le nitrate d'ammonium, du 1.000.000e pour le phosphate. Nous devons dire que nos expériences ont été réalisées avec ces corps, mais on voit que la proportion de manganèse qui a pu de ce chef être introduite dans les milieux témoins était d'une extrême petitesse, puisqu'elle n'atteignait pas 1/5.000 de milligr. pour 100 cc. de liquide.

Il existait d'ailleurs une autre cause d'introduction de manganèse: c'était l'attaque des vases mêmes de culture par le liquide porté au moment de la stérilisation, à la température de + 120°. Une expérience conduite dans le but d'apprécier la quantité de manganèse qui pouvait être introduite par cette voie dans le milieu nutritif nous a montré qu'elle atteignait environ le double de la précédente. Naturellement, cette quantité variait avec la richesse du verre en manganèse et sa plus ou moins grande attaquabilité par le milieu nutritif. C'est en nous appuyant sur ces causes que nous expliquons la présence de manganèse à l'état de traces très petites et de grandeur variable dans nos cultures témoins (1).

Nos expériences ont été réalisées dans des conditions diverses, tant au point de vue de la température (27°, 31°, 32°, 33°), que de la nature des vases (matras de 2 litres, fioles coniques de Bohême de 1 litre 1/2, flacons cylindriques en verre vert de 500 cc.) et du volume du liquide de culture (100, 250, 500 cc.). Le liquide était réparti dans les récipients, stérilisé par chauffage à + 120° pendant 20 minutes et ensemencé largement avec les conidies d'une culture récente d'*Aspergillus*; les vases étaient placés dans une chambre thermostat où la température était aux différents points aussi uniforme que possible. En général, on mettait en séries plusieurs témoins et plusieurs vases correspondant à chaque dose de manganèse expérimentée, de façon à atténuer les différences individuelles. Les chiffres donnés dans les tableaux sont alors des moyennes.

Exp. I. — Matras de 2 litres; milieu, 250 cc.; température, + 27°; durée de la culture, 6 jours.

	Poids secs des récoltes.
	gr
Culture témoin	1,72
Culture en présence de 1/10.000 Mn	2,65

(1) Comme on le verra plus loin, les quantités de manganèse dans les cultures témoins ont varié de 1/1000 à 9/1000 de milligr.

Exp. II. — Matras de 2 litres; milieu, 250 cc.; température, + 31°; durée de la culture, 4 jours.

	Poids secs des récoltes.
	gr
Culture témoin	2,10
Culture en présence de 1/10.000 Mn	2,90

Exp. III. — Matras de 2 litres; milieu, 250 cc.; température, + 33°; durée de la culture, 4 jours.

Culture témoin	1,70
Culture en présence 1/2.500 Mn	2,72

Exp. IV. — Fioles coniques de 1 lit. 1/2; milieu, 250 cc.; température, + 31°; durée de la culture, 4 jours.

Culture témoin	2,49
Culture en présence de 1/5.000 Mn	4,34

Exp. V. — Fioles coniques de 1 lit. 1/2; milieu 500 cc.; température, + 33°; durée de la culture, 4 jours.

Culture témoin	3,40
Culture en présence de 1/2.500 Mn	4,69

Sept expériences ont été réalisées dans des conditions diverses pour observer l'influence de doses croissantes de manganèse et rechercher quelle dose de métal provoque les récoltes les plus abondantes. Il paraîtra suffisant de consigner ici quatre d'entre elles.

Exp. VI. — Matras de 2 litres; milieu, 250 cc.; température + 32°; durée de la culture, 4 jours.

	Poids secs des récoltes.
	gr
Culture témoin	2,28
Culture en présence de 1/100.000 Mn	2,98
— — 1/50.000	3,01
— — 1/25.000	3,18
— — 1/10.000	3,31
— — 1/5.000	3,64
— — 1/1.000	4,02
— — 1/500	4,03
— — 1/250	3,82
— — 1/100	3,90
— — 1/50	2,76

Exp. VII. — Fioles coniques de 1 lit. 1/2; milieu, 500 cc.; température, + 33°; durée de la culture, 100 heures.

	Poids secs des récoltes.
	gr
Culture témoin	2,80
Culture en présence de 1/500.000 Mn	2,88
— — 1/100.000	3,16
— — 1/50.000	3,43
— — 2/25.000	3,55
— — 1/10.000	4,40
— — 1/5.000	4,23
— — 1/1.000	3.75
— — 1/500	4,60

Exp. VIII. — Matras de 2 litres; milieu, 250 cc.; température, + 32°: durée de la culture, 4 jours.

Culture témoin	1,33
Culture en présence de 1/500.000 Mn	1,49
— — 1/250.000	1,63
— — 1/100.000	1,70
— — 1/25.000	2,19
— — 1/10.000	2,38
— — 1/2.500	2,70
— — 1/500	2,76
— — 1/200	3,51
— — 1/100	3,39

Exp. IX. — Flacons de 500 cc.; milieu, 100 cc.; température, + 31°; durée de la culture, 5 jours.

Pour donner un aperçu des variations individuelles et montrer la nécessité d'opérer en séries, nous consignons, à côté des poids moyens, les poids minima et maxima obtenus dans cette expérience.

	Poids secs en gramme.		
	Minima.	Maxima.	Moyens.
Cultures témoins	0,585	0,625	0,610
Cultures en présence de 1/1.000.000 Mn	0,605	0,680	0,631
— — 1/500.000	0,600	0,680	0,637
— — 1/100.000	0,655	0,700	0,680
— 1/10.000	0,660	0,750	0,687
— — 1/1.000	0,665	0,735	0,700
— — 1/500	0,755	0,810	0,782
— 1/333	0,735	0,850	0,803
— — 1/200	0,800	1,045	0,951
— — 1/100	0,840	1,125	0,982
— — 1/50	»	»	0,170

Ces résultats montrent que le manganèse possède réellement une influence favorable sur le développement de l'*Aspergillus niger*. L'existence d'une « zone optima » de concentration, si nette dans le cas du zinc avec l'*Aspergillus* (1), dans celui du bore avec les phanérogames (2), est ici fort imprécise. Les récoltes augmentent d'abord assez vite avec la proportion du manganèse, puis de plus en plus lentement. Elles ne diminuent qu'en présence de très grandes quantités de métal. Mais, à ce moment, il faut sans doute attribuer le fléchissement de la courbe représentative du phénomène, plutôt à l'action nuisible d'une trop forte pression osmotique qu'à l'influence, devenue nocive, du manganèse.

L'attention doit donc surtout se porter, au point de vue de la démonstration du rôle favorable exercé par le manganèse, sur les résultats obtenus avec de très petites doses. Dans ce cas, en effet, l'influence adventice des impuretés, s'il en est introduit avec le sel de manganèse, devient tout à fait négligeable. D'autre part, l'augmentation du soufre apporté avec le manganèse n'entre plus en ligne de compte, car il y a déjà, dans les témoins eux-mêmes, un excès important de soufre disponible.

Le manganèse possède également une action qui, sans être très marquée, est cependant sensible sur la formation des conidies, autant qu'on en peut juger par la coloration des cultures. Les *Aspergillus* cultivés sur des doses moyennes de ce métal (1/25.000 à 1/1.000) sont, à l'arrêt des cultures, sensiblement plus noirs que les *Aspergillus* témoins, d'une part, et les *Aspergillus* plus riches en manganèse, d'autre part.

Il faut nous demander maintenant dans quelle mesure l'*Aspergillus* fixe le manganèse qui lui est offert. Le fixe-t-il en totalité, au moins pour les petites doses, et se comporte-t-il vis-à-vis de ce métal comme vis-à-vis du zinc ?

Nous avons fait, pour éclairer ce point, des séries de dosages de manganèse dans les mycéliums secs.

Ceux-ci étaient incinérés ; les cendres étaient sulfatées de façon à faire disparaître toute trace de charbon, et le dosage effectué colorimétriquement, après transformation du manganèse en acide permanganique, suivant une technique dont le détail a été donné antérieurement par l'un de nous dans ce *Bulletin* (3).

(1) M. Javillier. *Thèse citée*, p. 63-71.

(2) H. Agulhon. Recherches sur la présence et le rôle du bore chez les végétaux (*Thèse doct. ès-sc.*, Paris, 1910).

(3) *Gab. Bertrand, Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 361 ; 1911.

Expérience V (1).

Manganèse introduit.	Dilution du manganèse. 1 sur :	Poids secs.	Poids des cendres.	Manganèse fixé.	Manganèse 0/0 de matière sèche.
		gr	gr	mg	
Témoin	»	3,40	0,108	0,003	0,00008
200mg	2.500	4,69	0,1479	1,25	0,027

Expérience VIII.

Témoin	»	1,331	0,6393	0,001	0,00006
0mg,5	500.000	1,490	0,0469	0,030	0,0020
1	250.000	1,635	0,0526	0,036	0,0022
2,5	100.000	1,700	0,0552	0,056	0,0042
10	25.000	2,190	0,0710	0,106	0,0048
25	10.000	2,380	0,0744	0,190	0,0080
100	2.500	2,700	0,0821	0,700	0,026
500	500	2,765	0,0907	4,000	0,145
1.250	200	3,510	0,1272	10,000	0,285
2.500	100	3,390	0,1465	22,000	0,649

Expérience IX.

Témoin	»	0,610	0,0227	0,0090	0,0015
0mg,1	1.000.000	0,631	0,0241	0,0112	0,0018
0,2	500.000	0,637	0,0254	0,0126	0,0020
1	100.000	0,680	0,0256	0,0182	0,0026
10	10.000	0,687	0,0253	0,104	0,015
100	1.000	0,700	0,0253	1,08	0,154
200	500	0,782	0,0294	2,2	0,281
300	333	0,803	0,0317	3,6	0,448
500	200	0,951	0,0385	5,0	0,526
1.000	100	0,982	0,0470	8,5	0,863
2.000	50	0,170	0,0119	1,06	0,622

Ces résultats prouvent, tout d'abord, que du manganèse est fixé par une plante. Les augmentations de récolte dans les milieux manganésés ne sont pas seulement dues à la présence du manganèse dans le liquide ; le métal pénètre dans la cellule, où il joue, sans doute, un rôle actif dans le processus d'assimilation des aliments.

Les quantités de manganèse fixées par la moisissure sont très éloignées de celles qui lui sont offertes ; dans aucun des cas ci dessus,

(1) Conditions expérimentales précédemment indiquées. Dans la note des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. **152**, p. 225; 1911) dont ce mémoire est le développement, les quantités de manganèse fixées ont été, par *erreur, réduites de moitié.*

même celui des plus petites doses, et contrairement à ce qui a été observé au sujet du zinc (1), l'*Aspergillus* n'a fixé la totalité du métal. Si l'utilisation du manganèse par les plantes supérieures a lieu de la même manière, on s'explique aisément les effets avantageux obtenus en ajoutant du manganèse à des sols qui en renferment déjà une proportion notable, même sous une forme assimilable.

On voit aussi que les quantités de manganèse fixées sont, à partir d'une certaine dose, sensiblement proportionnelles aux quantités de métal introduites. Dès ce moment, il est vraisemblable que la totalité du manganèse n'est pas physiologiquement utilisée et qu'au moins une partie se fixe sur les membranes, soit par quelque phénomène de teinture, soit par formation d'une combinaison insoluble. On peut se demander aussi quelle part les conidies prennent dans cette fixation : cette part est-elle, proportionnellement à leur poids, plus élevée que celle du mycélium ? Il se présente à ce sujet un certain nombre de questions que nous étudions actuellement. Mais nous sommes, dès maintenant, suffisamment renseignés sur l'action propre du manganèse pour pouvoir aborder utilement l'étude de l'action simultanée de cet élément et du zinc ; c'est ce que nous ferons dans un prochain mémoire.

N° 29. — Sur le titrage chimique de la digitale (note préliminaire) ; par M. James BURMANN.

Mes recherches concernant la détermination de la valeur des feuilles ou préparations de la digitale ont fait l'objet de plusieurs notes (2) dans lesquelles j'ai surtout insisté sur l'absurdité des titres physiologiques dernièrement proposés comme ceux de Focke.

Au point de vue chimique, on ne dispose que de la méthode inaugurée par C. C. Keller, d'après laquelle on a cru longtemps doser le glucoside actif par excellence de la digitale, la digitoxine, avant que j'aie démontré (3) qu'il ne s'agissait que d'une pseudo-digitoxine. Plus tard Kraft arrivait aux mêmes conclusions (4).

(1) M. Javillier. *Thèse* [illegible], p. [illegible].

(2) *Schweiz. Woch. für Ch. und Pharm.* [illegible] *Suisse romande*, n° 3, mars 1911. — *Schweiz. Woch. für Ch. und Pharm.* [illegible], n° 30.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, [illegible] p. [illegible].

(4) *Schweiz. Woch. für Ch. und Pharm.* [illegible] « *Burmann* [illegible] *dass diese gar kein Digitoxin* [illegible] *Pseudo-digitoxin* [illegible] *Meine Resultate* [illegible] *das Digitoxin Keller* [illegible] ».

De cette confusion, naquit le dualisme qui existe encore entre chimistes et physiologistes quand il s'agit de fixer un titre à cette plante médicinale, plus importante que la plupart de celles dont les pharmacopées exigent une teneur alcaloïdique fixe.

Après avoir découvert que la digitoxine dosée dans les feuilles ou préparations de digitale n'était pas de la digitoxine, je me suis appliqué à modifier la méthode primitive imparfaite de Keller (1) dans le but de doser séparément ou simultanément ces deux glucosides actifs qui confèrent à eux seuls (nous faisons abstraction de la digitaline, digitonine) la modalité thérapeutique de cette plante. Ils sont loin de représenter la toxicité globale de cette dernière dans laquelle on trouve encore de nombreux produits toxiques dangereux, mais dénués de toute activite spécifique proprement dite (2). De là l'erreur des pharmacologues qui déduisent la valeur d'une toxicité comme je l'ai démontré d'ailleurs (3).

Quelques auteurs, dans le seul but d'abréger le temps des opérations, modifièrent quelque peu le mode d'extraction proposé par Keller qui recourait à la percolation avec l'alcool dilué. Fromme (4) proposa la macération plus expéditive, Ecalle (5) l'épuisement par infusion.

Les résultats obtenus par l'un et par l'autre de ces procédés sont les mêmes car on a finalement une solution aqueuse de laquelle on n'extraira que les principes solubles dans l'eau, digitaléines, ψ-digitoxine, digitaline. Ainsi, dès le début, on élimine les glucosides insolubles comme la digitoxine proprement dite (6).

Afin de les avoir tous, il était nécessaire de travailler avec un solvant approprié comme l'alcool, en contrôlant, toutefois, pendant le cours des opérations ultérieures, si certaines substances ne disparaissent pas. A cet égard, la défécation me parut *a priori* dangereuse, mais de nombreux essais me montrèrent que la liqueur alcoolique de sous-acétate de plomb employée dans ce but ne précipitait pas la digitoxine. Je l'ai toujours retrouvée intégralement dans les préparations où je l'avais incorporée intentionnellement,

(1) D'autre part, C. C. Keller m'y engageait dans sa lettre de 31 janvier 1911 : *Ich wünsche, dass Ihre schönen Arbeiten bald zu einem definitiven Resultate führen mögen...*

(2) Spécialement les huiles essentielles.

(3) *Rev. médicale* (*loc. cit.*).

(4) *Ber. von Caesar und Loretz* (Halle) 1901.

(5) *Essais sur nos prép.* (Boulanger-Dausse), Paris, 1901.

(6) D'une part, la solubilisation par les saponines est des plus incertaines et, d'autre part, la digitoxine n'est pas proportionnelle à la quantité de digitonine. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce sujet.

tandis que je n'en trouvais plus trace en procédant avec la méthode ordinaire.

A) *Dialysé digitale.*

Dosage total (vraie et ψ-digitoxine)..	0.118 %
Dosage Keller (ψ-digitoxine).....	0.091
Digitoxine	0.027

B) *Même préparation* + **0,033** 0/0 *digitoxine crist. Merck.*

Dosage total	0.149 %
Dosage Keller.....	0.092
Digitoxine.....	0.057 — 0.027 — **0.030** % (1)

Avant d'aborder le mode de procéder pour ce dosage complet des glucosides chloroformiques, je me permettrai d'indiquer quelques précautions à prendre dans ce genre d'essais ; quoique élémentaires, elles ne me paraissent pas superflues étant donnés les nombreux déboires que leur inobservation peut occasionner à l'analyste non prévenu; elles résultent d'accidents observés dans le cours de quelques milliers de déterminations.

1° On n'emploiera que des solvants chimiquement purs. Pour les précipitations, le chloroforme, l'éther et l'éther de pétrole doivent être anhydres (distillation sur P^2O^5). Ce dernier aura un point d'ébullition inférieur à 60°.

2° On proscrira les bouchons de caoutchouc pour les distillations (sol. dans $CHCl^3$).

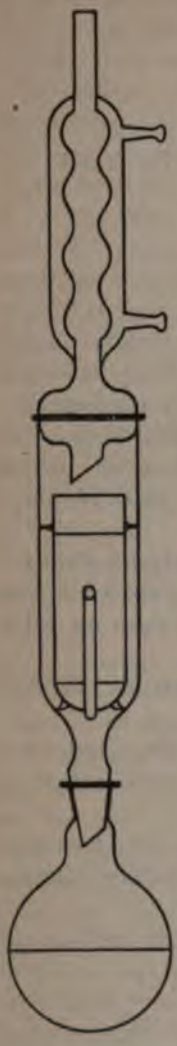
3° On recourra au vide pour les concentrations afin d'éviter les décompositions et surtout la formation de produits colorés dont on ne peut plus se débarrasser.

4° L'élimination du plomb après défécation est plus complète lorsqu'on prend le phosphate de sodium ou l'hydrogène sulfuré, de préférence au sulfate de sodium.

5° Pour obvier à l'inconvénient bien connu de ceux qui font de semblables opérations, à savoir l'émulsion gênante qui se forme lors des extractions chloroformiques dans l'entonnoir à robinet, je préconise l'emploi d'appareils comme celui imaginé par E. Fischer. Ce dernier a, toutefois, le défaut d'être difficilement maniable et à l'heure actuelle je me sers d'un Soxhlet que j'ai fait construire spécialement à cet usage (voir figure). Il présente

(1) Probablement différence comprise dans les limites d'erreurs analytiques ou *encore présence de ψ-digitoxine dans la préparation de Merck.*

l'avantage de n'avoir aucun bouchon de liège et d'épuiser quantitativement à chaud la solution aqueuse en moins de deux heures.



Dans cette note préliminaire, j'indique la méthode de dosage adoptée en premier lieu pour les préparations galéniques que je contrôle chimiquement et physiologiquement (dialysés), méthode susceptible de généralisation.

J'ai effectué simultanément les deux genres d'essais et d'après les notes détachées de mes procès-verbaux, on se rendra compte de la justesse des résultats.

Dosage total des glucosides chloroformiques.

100 gr. de dialysé de digitale (20 0/0 alcool) sont additionnés de 60 gr. d'alcool absolu et on amène à 190 gr. avec de l'alcool à 50 0/0. On ajoute un mélange de 30 gr. de liq. sous-acétate de plomb (d=1.240) et 30 gr. alcool absolu.

Il se forme un volumineux précipité verdâtre et après agitation et filtration, on prélève 125 gr. (50 gr. dialysé) du liquide clair dans lequel on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré.

On filtre sur un entonnoir Buchner de 5 cm. de diamètre en lavant le sulfure de plomb à 2-3 reprises avec de l'alcool à 50 0/0.

On concentre les liqueurs obtenues sous pression réduite (il est prudent de ne pas dépasser 50°) jusqu'à environ 50 cc., pour chasser l'alcool. Après addition de 2 cc. NH^3 10 0/0, on introduit le liquide (1) dans la douille à extraction contenant déjà une certaine quantité de chloroforme et on épuise cette solution pendant une heure et demie à deux heures.

On filtre la solution chloroformique sur triple papier préalablement humecté de chloroforme sec dans un erlenmeyer taré (200 cc.), on chasse le solvant au B.-M. et finit de sécher à 100° par un courant d'air sec. Le résidu est repris par 3 gr. de chloroforme, puis on ajoute 7 gr. d'éther absolu et on précipite par

(1) Après extraction, on pourra déterminer dans cette solution la digitaline d'après la méthode au tannate de Keller.

50 gr. d'éther de pétrole léger. Une vigoureuse agitation rassemble les flocons blancs et, après repos de quelques heures, on décante le liquide clair qu'on remplace par la même quantité d'éther de pétrole.

On agite et laisse de nouveau reposer, décante, sèche au B.-M. en s'aidant d'un courant d'air sec et l'on pèse après séjour dans le dessiccateur.

Cette dernière opération répétée suffit généralement, car le poids devient alors constant.

Les glucosides ainsi précipités se présentent sous la forme d'une poudre blanche amorphe adhérente aux parois du récipient et donnent les réactions typiques de la digitoxine, comme celle de Keller.

Pour les faire cristalliser, on dissout la quantité résultant d'une analyse (3 à 4 centigrammes) dans 1 cc. d'alcool absolu et on ajoute 0,5cc. d'eau. Il se produit un léger trouble et au bout de quelques heures, à l'examen microscopique, on aperçoit de jolis cristaux aciculaires groupés en rosettes (ψ-digitoxine ou hydrogitaline de Kraft) et des tables prismatiques (digitoxine).

En partant de plus grandes quantités et au moyen des coefficients de solubilités mentionnés dans un précédent mémoire (1) (éther-eau), il m'a été facile de séparer ces deux glucosides et les identifier par leurs points de fusion respectifs (145-150°, 247°,5).

Ci-dessous, j'ai relevé les dosages effectués dans divers lots de dialysés (1911) où la proportion des deux glucosides est assez constante.

	Dialysé I.	Dialysé II.	Dialysé III	Dialysé IV.
Dosage total.....	0.152 %	0.148 %	0.118 %	0.111 %
Dosage Keller.....	0.118	0.116	0.091	0.085
Digitoxine	0.034	0.032	0.027	0.026
Proportion..... ..	22.5 0/0	21.6 0/0	22.0 0 0	23.1 0/0

Il était intéressant de contrôler ces résultats au moyen d'essais physiologiques. Dans ce but, j'ai déterminé la toxicité des digitoxines extraites d'une même préparation sur les grenouilles (Rana temporariæ) et sur les lapins de même portée.

Pour les grenouilles, j'ai procédé comme d'habitude en comptant le temps qui s'écoule entre l'injection (sac lymphatique du haut de la cuisse) et l'arrêt systolique définitif du cœur, préalablement mis à nu.

1 *Bull.* (*loc. cit.*).

Quant aux lapins, j'ai recouru aux tracés du kymographion (ar carotide) en employant la voie intraveineuse (v. auriculaire)] les injections que j'espaçais de cinq en cinq minutes. Les maux étaient légèrement anesthésiés (éther-chloroforme) avai trachéotomie et la ligature artérielle.

Résultats des essais physiologiques.

A. — Grenouilles rousses.

α) *Dialysé de digitale IV* (0.085 0/0 de ψ-digit. et 0.026 0/0 de digitoxine).

	Poids de l'animal.	Dose injectée.	Arrêt systolique du cœur après :
1.....	27 gr.	1 cc.	39 min.
2.....	30	1	40
3.....	26	1	37
4.....	26	1	40
5.....	31	1	36
6.....	23	1	39

β) *Digitoxine d'après Keller* (extraite du même dialysé, ramenée à même conc.).

	Poids de l'animal.	Dose injectée.	Arrêt systolique du cœur après :
1.....	24 gr.	1 cc.	66 min.
2.....	15	1	41
3.....	29	1	55
4.....	27	1	aucun arrêt
5.....	34	1	57
6.....	36	1	aucun arrêt

γ) *Digitoxines totales* (extraites du même dialysé, ramenées à même conc.).

	Poids de l'animal.	Dose injectée.	Arrêt systolique du cœur après :
1.....	23 gr.	1 cc.	40 min.
2.....	24	1	40
3.....	11	1	44
4.....	28	1	39
5.....	21	1	38
6.....	27	1	38

B. — Lapins.

YMOGRAPHION I. — *Digitoxine Keller sol.* 1 0/00 *dans l'alcool à* 50°.
(Animal de 1110 gr.)

Heures.	Injection.	Pression sanguine.	Pulsations.	Respiration.
h. m.				
3 22	1 cc.	66 mm.	294	48
3 27	1	70	252	50
3 32	1	74	248	42
3 37	1	74	224	86
3 42	1	65	218	108
3 47	1	84	216	100
3 52	1	53	180	82
3 57	1	86	164	88
4 02	1	101	168	80
4 07	1	80	66	42
4 08	mort	»	»	»

Total : 10 cc. pour 1100 gr. ou 9^{cc},9 pour 1000 gr.
(9^{mg},9 par kilogr.)

MOGRAPHION II. — *Digitoxines totales sol.* 1 0/00 *dans l'alcool à* 50°.
(Animal de 1450 gr.)

Heures.	Injection.	Pression sanguine.	Pulsations.	Respiration.
h. m.				
3 05	1 cc.	78 mm.	296	51
3 10	1	83	246	50
3 15	1	85	108	48
3 20	1	86	108	42
3 25	1	85	102	44
3 30	1	92	104	42
3 35	1	90	100	48
3 40	1	95	92	50
3 45	1	100	84	66
3 50	1	105	66	72
3 55	1	82	22	12
4 00	mort	»	»	»

Total : 11 cc. pour 1450 gr. ou 7^{cc},6 pour 1000 gr.
(7^{mg},6 par kilogr.)

Résumé. — Chez la grenouille l'arrêt systolique du cœur se proit sensiblement en un même temps si l'on injecte la préparation les glucosides chloroformiques totaux qu'on en a retirés (1), ce

1) Il est vrai que la préparation provenant de la *Dig. ambigua*, ne contenait e des traces de *digitaline (0,014 0/0) dont* l'action ne peut être considérée ıme *négligeable.*

qui n'a pas lieu pour la seule digitoxine extraite d'après la méthode de Keller.

Chez le lapin, ces mêmes glucosides totaux sont plus toxiques ($7^{mg},6$) que la digitoxine Keller ($9^{mg},9$).

En se rapportant aux essais effectués il y a deux ans et publiés ici-même (*loc. cit.*), on trouvera que la dose toxique moyenne pour 1 kg (lapin) est de $2^{mg},6$ pour la digitoxine cristallisée de Merck. Etant donnée la proportion de celle-ci dans les glucosides totaux (23,6 0/0), nous voyons que la toxicité du mélange est en rapport — dans les limites de ce qu'on peut demander à un animal — avec les toxicités respectives des deux digitoxines qui le composent.

Prochainement je ferai connaître les modifications de détail que j'ai dû faire subir à cette méthode de dosage des glucosides chloroformiques totaux pour les feuilles ou les autres préparations galéniques de digitale.

J'aurai ainsi, pour une modeste part, contribué à réhabiliter le titrage chimique de cette plante, plus logique et plus sûr que celui basé sur des méthodes biologiques.

Aigle (Suisse), décembre 1911.

BIBLIOGRAPHIE

Industries du lactose et de la caséine végétale du soja, par **Francis J.-G. BELTZER**, Ingénieur, chimiste-expert, Professeur de chimie industrielle. — Un volume in-8° de 144 pages et 34 figures. Librairie Bernard-Tignol, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins. Prix : **5** francs.

En écrivant ce traité, M. Beltzer a eu pour but d'éveiller l'attention des industriels qui s'occupent de laiterie, sur l'utilisation des sérums résiduaires qui sont le plus souvent rejetés et qui contiennent encore un produit de grande valeur : « *le Lactose* ».

Jusqu'à présent, la France était tributaire de la Suisse et de l'Italie pour s'alimenter en sucre de lait.

L'immense développement de l'industrie de la caséine et de l'industrie beurrière, dans notre pays, devait fatalement aboutir au *traitement intégral du lait*, c'est-à-dire à l'extraction rationnelle *de tous ses éléments*. La première partie de l'ouvrage résume les

connaissances nécessaires pour l'installation des lactoseries et la fabrication normale du sucre de lait.

Dans la seconde partie, l'auteur a développé ses études spéciales, relatives à la fabrication industrielle de la caséine végétale, retirée des graines de *Soja* de nos colonies indo-chinoises.

On commence à introduire en Europe et en France des aliments retirés de ces haricots à caséine. Leur puissance nutritive et leur abondance en font des aliments précieux pour nos colonies.

Les graines de Soja permettraient de combattre efficacement les périodes de disette de lait animal et la cherté de certains aliments.

L'industrie trouvera dans cet ouvrage de nombreux schémas pour l'installation des ateliers et des devis détaillés, lui permettant de se rendre compte de l'importance de ces sujets.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur l'extension des lois de la capillarité aux cas où les éléments du système capillaire sont mobiles les uns par rapport aux autres; extension conduisant à donner une nouvelle image du phénomène de gonflement des bois desséchés, de la dissolution des gommes, albumines, etc., et des vraies solutions; J. H. RUSSENBERGER (*C. R.*, t. **153**, p. 57-60; 7.1911). — Les divers points de vue examinés par l'auteur le conduisent à admettre que les fausses solutions et les solutions véritables sont comparables à des systèmes poreux plus ou moins imbibés de liquide. Peut-être les gaz pourraient-ils être comparés à des systèmes poreux imbibés d'éther. P. CARRÉ.

Étude cryoscopique de quelques acides minéraux et de quelques phénols; E. CORNEC (*C. R.*, t. **153**, p. 341-343; 7.1911). — L'application de la méthode antérieurement indiquée (*Bull.* (4), t. **7**, p. **442**) montre que ClO^3H, ClO^4H, IO^4H et C^6H^5OH sont mono-acides, et que IO^4H est monomol.; SeO^2 est di-acide et monomol. et non dimol. comme l'admettent Miolati et Masceti (*Bull.* (3), t. **28**, p. 770); CO^2, $S^2O^6H^2$, la résorcine sont aussi

diacides; $P^2O^7H^4$ se comporte bien comme tétracide. Dans le cas de H^2S, le diagramme cryoscopique n'indique que la première acidité; le diagramme de BO^3H^3 conduit à considérer cet acide en sol. comme monobasique et donnant des sels condensés qui subsistent partiellement en solution; il en est de même de As^2O^3 et du saccharose. P. CARRÉ.

Courbes de fusibilité des mélanges gazeux : systèmes oxoniens formés par l'acétylène, l'éthylène, l'oxyde azotique et l'oxyde de méthyle ; G. BAUME et **A. F. O. GERMANN** (*C. R.*, t. **153**, p. 569-571; 9.1911). — L'étude thermique des systèmes binaires $(CH^3)^2O$ et C^2H^2, C^2H^4 ou NO indique une *combinaison* $(CH^3)^2O + C^2H^2$, F. —117°,4, et des *combinaisons* $(CH^3)^2O + C^2H^4$ et $(CH^3)^2O + 2NO$, instables dans la phase liquide ; les diagrammes de ces deux derniers systèmes présentent en effet des points anguleux qui sont respectivement de —163°,2 et —166°,3 pour des compositions mol. de 50 0/0 et 33 0/0. Il résulte de ces recherches et des précédentes (*Bull.* (4), t. **7**, p. 38; t. **9**, p. 845, 1042; t. **11**, p. 76), que, contrairement aux conclusions de plusieurs auteurs, l'O oxonien n'est pas strictement basique; en d'autres termes, CH^3OH et $(CH^3)^2O$, considérés comme eaux substituées, possèdent des propriétés analogues à l'eau, tantôt acide, tantôt basique. On a trouvé pour les corps mis en expérience les PF. suivants : $(CH^3)^2O$ —138°,5 ; C^2H^2 —81°,5 ; C^2H^4 —169°,5 ; NO —160°,9.

P. CARRÉ.

Sur les chaleurs latentes de fusion et la chaleur spécifique des acides gras; G. MASSOL et **FAUCON** (*C. R.*, t. **153**, p. 268-270 ; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 804.

Sur les indices de réfraction des cristaux liquides ; P. GAUBERT (*C. R.*, t. **153**, p. 573-576 ; 9.1911). — La valeur des indices de réfraction du propionate, du benzoate, de l'acétate et du caspronate de cholestérine, de leurs mélanges 2 à 2 et des mélanges de propionate avec le *p*-azoxyphénétol, montre que : 1° *n* des crist. liq. augmente rapidement quand T s'abaisse ; 2° la différence entre *n* du liq. isotrope et *n* des crist. liq. est faible ; 3° les crist. de la phase liq. biréfringente se produisant avant la solidification du corps sont uniaxes, optiquement +, et ceux appartenant à la phase liq. anisotrope existant à T. plus élevée sont uniaxes, optiquement —; 4° les propriétés optiques des mélanges ne suivent pas les lois qui régissent celles des mélanges des crist. solides isomor-

phes; il doit se produire entre les liq. anisotropes en présence des combinaisons, des dissociations ou des agrégations de la particule crist., à moins que, dans le mélange, l'un des corps se trouve sous une forme polymorphe cristalline liq., inconnue dans le corps pur; 5° les mélanges de caproate et de propionate ont une biréfringence plus élevée que celle des corps purs. Dans les mélanges de propionate et de *p*-azoxyphénétol, la biréfringence des crist. liquides augmente avec la quantité de ce dernier corps. Dans la plupart des cas, la biréfringence diminue à mesure que T augmente. P. CARRÉ.

Sur les densités des phases coexistantes (densités orthobares) et le diamètre de l'anhydride sulfureux au voisinage du point critique; E. CARDOSO (*C. R.*, t. **153**, p. 257-259; 7.1911). — Le diamètre de SO^2 est parfaitement rectiligne jusqu'à environ 4° du point critique; la D critique a été trouvée égale à 0,513, l'extrapolation du diamètre rectiligne donnerait 0,520. P. CARRÉ.

Sur l'analyse des sables monazités; G. CHESNEAU (*C. R.*, t. **153**, p. 429-431; 8.1911). — $2^{gr},5$ de sable sont fondus avec 15 gr. de CO^3NaK. On reprend par NaOH à 1 0/0, à l'ébull. (sol. A); le résidu est traité par HCl à 5 0/0 (sol. B.); ces opérations sont répétées sur la portion insoluble. Le résidu final (TiO^2, ZrO^2, SiO^2) et la sol. A (Al^2O^3,SiO^2,P^2O^5) sont analysés à la manière habituelle. La sol. B, débarrassée de Cu et Pb, est diluée de façon à contenir exactement 4 0/0 de HCl, additionnée de 4 gr. $C^2O^4H^2$ crist. par 100 cc., puis abandonnée 2 jours au repos. Dans la liq. filtrée, on recherche TiO^2, ZrO^2, Fe, etc.; les oxalates des terres rares sont calcinés et les oxydes dissous dans NO^3H avec addition de H^2O^2 pure s'il est nécessaire; après évaporation à sec et dissol. du résidu dans 150 cc. d'eau, on sépare Th par la méthode de Wyrouboff et Verneuil (*Bull.* (3), t. **19**, p. 219), par double pptation au moyen de H^2O^2 exempte de P^2O^5; il est avantageux d'ajouter un peu de NO^3Am pour éviter la formation de colloïde. Le filtrat est dilué à 500 cc.; les terres rares sont pptées sur 100 cc.; sur une autre prise d'essai de 100 cc., on dose Ce par la méthode de Job (*Bull.* (3), t. **21**, p. 350) au PbO^2. L'analyse d'un sable monazité enrichi, de Madagascar, a donné : ThO^2, 5,5; CeO^2, 22,6; oxydes de La et Di, 25; terres yttriques, 0,8; ZrO^2, 1,6; Fe^2O^3, 3,7; Al^2O^3, 0.8; Mn, traces; MgO, 0,4; CaO, 0,5; P^2O^5, 23,5; SiO^2. 8,8; TiO^2. 6,7; perte au feu, 0,4. P. CARRÉ.

Sur les aciers au chrome; **PORTEVIN** (*C. R.*, t. **153**, p. 64-66; 7.1911). — La présence de la martensite, constituant de transition dans les aciers au chrome à basse teneur en C, caractérise un état hors d'équilibre; elle disparaît complètement par un refroidissement suffisamment lent de ces aciers. C'est ainsi que des aciers refroidis de 1300 à 100° en 75 heures, renfermant 0,12 0/0 de C et 13,04 et 17,38 0/0 de Cr, donnent 140 en moyenne comme chiffre de Brinell et 20 à 25 comme valeur de rebondissement au scléroscope Shore. Ces aciers possèdent alors une structure et une dureté se rapprochant de celle des aciers ordinaires au C recuits; un nouveau recuit dans les conditions habituelles produit sur ces aciers l'effet d'une trempe en faisant apparaître la martensite et augmentant considérablement la dureté. P. CARRÉ.

De l'emploi de la combustion sous pression pour doser le carbone des aciers; **P. MALHER** et **E. GOUTAL** (*C. R.*, t. **153**, p. 549-551; 9.1911). — Le dosage du C dans les aciers peut se faire très simplement et très exactement par combustion dans la bombe calorimétrique, avec O sous 5 à 8 atm. On mélange les aciers avec leur poids de litharge pour assurer la combustion complète du métal. CO^2 formé est ensuite dosé par $Ba(OH)^2$ en excès, l'excès étant déterminé au moyen d'une liq. de $C^2O^4H^2$. Voir au mémoire original les tableaux numériques relatifs aux analyses effectuées par cette méthode. P. CARRÉ.

Sur le dihydrate uranique; **O. de CONINCK** et **RAYNAUD** (*C. R.*, t. **153**, p. 63-64; 7.1911). — Le dihydrate uranique $UO^3.2H^2O$ a été préparé en déc. par les radiations solaires une sol. aq. d'oxalate d'uranyle, et en traitant l'oxyde uraneux par H^2O^2; chauffé, il donne d'abord le monohydrate UO^3,H^2O, puis perd encore H^2O en se déc. partiellement en UO^2 et O. La réduction de UO^3 par H a conduit au poids mol. 270,46 pour UO^2.

P. CARRÉ.

Sur les carbonates de thorium; **Ed. CHAUVENET** (*C. R.*, t. **153**, p. 66-68; 7.1911). — $Th(OH)^4$ absorbe CO^2 sous la pression ordinaire jusqu'à la composition $CO^2.2Th(OH)^4$; sous la pression de 30 à 40 atm., il se forme $CO^4Th.2H^2O$; ThO^2 anh. n'absorbe que lentement CO^2 à la pression ordinaire; sous 30 atm. il donne $CO^4Th.6ThO^2$. La pptation de la sol. aq. d'un sel de Th par CO^3Na^2 donne $CO^4Th,8H^2O$, qui perd $6H^2O$ dans le vide sec; à 140°, il perd CO^2 et H^2O avec formation de carbonate basique

$CO^4Th.ThO^2.1,5H^2O$, qui, à 240°, donne $CO^4Th.3ThO^2.H^2O$; à 300° ce dernier laisse $(ThO^2)^4H^2O$ et enfin ThO^2 anh. à 430°.

P. CARRÉ.

Action de l'émanation du radium sur les sels de thorium; **HERSCHFINKELL** (*C. R.*, t. **153**, p. 255-257 ; 7.1911). — Ramsay et Usher (*Bull.* (4), t. **8**, p. 964) ayant observé une production de CO^2 par action de l'émanation de Ra sur une sol. de nitrate de Th, en ont conclu à une transf. des atomes du groupe de Th. L'auteur montre que ce CO^2 provient d'une impureté organique, car il se forme également par l'action des agents oxydants sur le sel de Th. P. CARRÉ.

Action du niton (émanation du radium) sur les sels de thorium; **W. RAMSAY** (*C. R.*, t. **158**, p. 373-374 ; 8.1911). — Réponse à Herschfinkel (voir ci-dessus). L'auteur confirme le dégagement de CO^2 par action de l'émanation de Ra sur une sol. de nitrate de Th soigneusement purifiée. Dans les mêmes conditions, les nitrates de Bi, Hg et Ag ne donnent pas de CO^2. P. CARRÉ.

Sur le poids moléculaire de l'émanation du thorium ; **M. S. LESLIE** (*C. R.*, t. **153**, p. 328-330 ; 7.1711). — Le poids mol. de l'émanation du Th est voisin de 200. P. CARRÉ.

Action du chlorure de thionyle sur les oxydes métalliques ; **G. DARZENS** et **F. BOURION** (*C. R.*, t. **153**, p. 270-272; 7.1911). — $SOCl^2$ se comporte vis-à-vis des oxydes métalliques comme un agent chlorurant voisin du mélange de Cl et de S^2Cl^2, tant par la nature des produits obtenus que par les vitesses de transf. et les T auxquelles commencent les réactions. L'attaque de V^2O^5 commence à 50° ; celle de TuO^3 à 150° ; ThO^2, ZrO^2, Cr^2O^3 sont attaqués au-dessus de 400° ; TiO^2 donne un produit jaune, solide, qui paraît être identique au chlorosulfure $(TiCl^4)^2SCl^4$; La^2O^3 et Sm^2O^3 ont donné des chlorures très purs; $GdCl^3$ n'a pu être obtenu exempt d'oxychlorure. P. CARRÉ.

Sur l'extraction des gaz du cuivre chauffé dans le vide ; **M. GUICHARD** (*C. R.*, t. **153**, p. 104-107; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 50.

Sur l'extraction des gaz du cuivre par réaction chimique et sur le dosage de l'oxygène ; **M. GUICHARD** (*C. R.*, t. **153**, p. 272-275 ; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 49,50.

Sur la métallographie des systèmes sélénium-antimoine ; H. PÉLABON (*C. R.*, t. **153**, p. 343-346 ; 7.1911). — La fusion directe des éléments ne fournit que le *séléniure* Sb^2Se^3. La réduction de celui-ci par H permet d'obtenir les sous-séléniures, déjà préparés par Chrétien (*Bull.* (3), t. **35**, p. 1223). P. CARRÉ.

Sur les coefficients d'aimantation de l'or ; M. HANRIOT et F. RAOULT (*C. R.*, t. **153**, p. 182-185 ; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 801,1052.

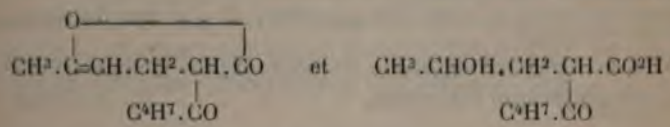
Sur quelques prétendus chlorure d'iridium ; chlorures condensés ; M. DELÉPINE (*C. R.*, t. **153**, p. 60-63 ; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 829.

Sur la photolyse des alcools, des anhydrides d'acides, des éthers-oxydes et des éthers sels par les rayons ultra-violets ; D. BERTHELOT et **H. GAUDECHON** (*C. R.*, t. **153**, p. 383-386 ; 8.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 974, 1045. — La déc. photolytique de l'alcool ordinaire donne de l'aldéhyde et H ; CH^4O donne CH^2O. L'oxyde de méthyle fournit 7 vol. CO, 13 vol. H^2 et 88 vol. CH^4 ; l'éther ordinaire fournit $45^{vol},5$ CO et $85^{vol},5$ de gaz combustibles formés de H, CH^4 et surtout C^2H^6. L'anh. acétique a donné 22 vol. CO^2, 36 vol. CO, 19 vol. CH^4 et 23 vol. C^2H^6. Les éthers-sels donnent surtout CO, avec CO^2 et des gaz combustibles. L'éther acétylacétique donne 44 vol. CO, $20^{vol},5$ CO^2 et $35^{vol},5$ de gaz combustibles. Les éthers sels des ac. gras monobasiques (formiates de méthyle, d'éthyle et d'amyle, acétates de méthyle et d'éthyle, propionate de méthyle, valérates de méthyle et d'isobutyle) donnent 2 à 5 fois plus de CO^2, et des gaz combustibles formés surtout de CH^4 dans le cas des éthers méthyliques ; la proportion de C^2H^6 augmente pour les éthers éthyliques. Les éthers sels aromatiques sont plus résistants à l'action de la lumière ultraviolette ; le formiate d'éthyle dégage environ 20 fois moins de gaz que les éthers gras ; le benzoate et le salicylate d'éthyle ne sont pas décomposés. Les éthers sels des acides bibasiques et des acides alcools (carbonate de méthyle, oxalates de méthyle et d'éthyle, succinate d'éthyle, tartrate d'éthyle et lactate d'éthyle) donnent en général plus de CO^2 que les éthers sels des ac. monobasiques. P. CARRÉ.

Lactonisation des éthers α-cétoniques ; H. GAULT (*C. R.*, t. **153**, p. 107-110 ; 7.1911). — Les éthers α-cétoniques se lacto-

nisent facilement, avec perte d'une mol. d'alcool entre 2 mol. d'éther cétonique, sous l'influence de SO^4H^2, HCl, C^2H^5ONa et des amines. *Ether α-céto-γ-valérolactone-γ-carbonique* (lactonisation de l'éther pyruvique), liq. jaunâtre, indistillable; *semicarbazone* F. vers 220°; *phénylhydrazone* F. 120-121°; *dér. benzoylé*, non purifié; saturé à froid par HCl, il donne naissance au produit décrit par Genvresse (*Bull.* (3), t. **9**, p. 378) et Simon (*Thèse* 1895). La lactonisation des éthers α-cétoglutarique et α-céto-adipique donne des liq. visqueux indistillables, ne paraissant pas réagir sous la forme cétonique. P. CARRÉ.

Sur la constitution de la divalolactone; S. LOSANITCH (*C. R.*, t. **153**, p. 390-392; 8.1911). — Contrairement aux indications de Fittig (*Bull.* (3), t. **4**, p. 499), l'ac. divalolactonique peut être transformé en divalolactone, $Eb_{13,5} = 176°,5-177°$, donnant avec la phénylhydrazine, la *m*-nitrophénylhydrazine, NH^3O et la semicarbazide des produits incrist. L'action des dér. organo-Mg sur la divalolactone montre qu'elle renferme un groupement cétonique. Ces propriété conduisent l'auteur à représenter la divalolactone et l'ac. divalolactonique par les formules respectives :



La constit. du groupement C^4H^7 sera déterminée ultérieurement. L'action de CH^3MgI sur la divalolactone fournit de la *diméthylanhydrodivalolactone* $C^{12}H^{20}O^2$ (produit de déshydratation du glycol attendu), liq. $Eb_{13,5} = 104-105°$, sol. eau, miscible à l'alcool, éther et C^6H^6; celle-ci réagit sur un excès de CH^3MgI pour donner une *substance* $C^{13}H^{24}O^2$, $Eb_{13,5} = 136-137°$, dont la formation confirme la nature cétonique de la divalolactone; il est en effet peu probable que CH^3MgI réagisse sur le groupement éther-oxyde, car il est sans action sur l'*α-méthyl-α'-diméthyltétrahydrofurane*, liq. incolore, Eb. = 102-103°, obtenu par déshydratation du glycol correspondant. L'ac. divalolactonique, traité par le sulfate de méthyle en présence de NaOH, fournit, selon les circonstances, de la divalolactone ou *son éther méthylique*, liq. $Eb_{13} = 114°$. La valérolcétone réagit sur CH^3MgI pour donner le *méthyl-2-hexanediol-2.5*, liq. très épais, visqueux, $Eb_{1,4} = 121°$, miscible à l'eau, l'éther et l'alcool. P. CARRÉ.

Sur les acides cétoglutariques et les acides aldéhydes de la série succinique; **E.-E. BLAISE** (*C. R.*, t. **153**, p. 71-73; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 451-458. — L'éther oxalpyrotartrique, saturé par HBr à 0°, et abandonné plusieurs semaines à T ordinaire, perd H^2O et conduit à *l'ac. lactonique* $\begin{array}{l}CH(CH^3)\text{-}CH{=}C.CO^2H\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CO\text{———}O\end{array}$ crist.; *éther éthylique*, $Eb_{15} = 143\text{-}145°$. Cet ac. lactonique est déc. par la baryte en CO^2 et *ald.-ac. pyrotartrique* $CO^2H.CH(CH^3).CH^2.CHO$ (qui se trouve aussi parmi les produits de déc. de l'ac. oxalpyrotartrique par HBr), liq. visqueux, $Eb_{12,5} = 139\text{-}140°$, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther; *semicarbazone*, F. 195°; *oxime*, F. 77°; *p-nitrophénylhydrazone*, F. 198°; *phénylhydrazone*, F. 71-72°, transformée par dist. dans le vide en *méthylphénylpyridazinone* corresp. F. 42°, $Eb_{12} = 183\text{-}185°$. *Ald.-éther pyrotartrique*, liq. mobile, $Eb_{18} = 89\text{-}90°$; *semicarbazone* F. 110°,5; *p-nitrophénylhydrazone* F. 89°; *oxime*, $Eb_{16} = 137\text{-}138°$; *pyridazinone* $CH^3.CH{<}^{CH=N}_{CH^2\text{-}CO}{>}NH$, F. 66°, $Eb_{18} = 134\text{-}136°$. En même temps que l'éther précédent, l'éthérification de l'ald.-ac. pyrotartrique donne l'*éthoxylactone* $\begin{array}{l}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH.OC^2H^5,\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CO\text{———}O\end{array}$ $Eb_{18} = 101°$. Il y a lieu de remarquer que les ac. alcoyl-cétoglutariques perdent plus facilement CO^2 que l'ac. cétoglutarique lui-même. P. CARRÉ.

Sur les sulfo-éthers sels ou éthers thioniques R.CS.OR'; **M. DELÉPINE** (*C. R.*, t. **153**, p. 279-282; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 800. P. CARRÉ.

Sur une anomalie de la réfraction moléculaire dans la série des glyoximes substituées; **L. TSCHOUGAEFF** et **P. KOCH** (*C.R.*, t. **153**, p. 259-261; 7.1911). — La mesure des réfractions mol. de la méthyléthylglyoxime, de la méthylpropylglyoxime, de la méthylisobutylglyoxime, de l'acétylacétone-dioxime, de l'acétonylacétone-dioxime et des benzile-dioximes α et β, montre que les composés du type R.C(=NOH).C(=NOH).R', présentent une exaltation régulière de RM, plus grande pour $R = C^6H^5$ que pour $R = CH^3$ ou ses homologues; lorsque les groupements NOH se trouvent en β ou en γ, on n'observe pas d'exaltation sensible. P. CARRÉ.

Nitration des o-, m- et p-nitrobenzoyl-p-anisidines; **F. REVERDIN** (*C. R.*, t. **153**, p. 278-279; 7.1911). — La nitration des

o-, *m*- et *p*-anisidines F. respectivement à 170°, 174°,5 et 197°, fournit, suivant les conditions, des dér. de la *p*-nitrobenzoylanisidine, mononitré-3, dinitré 2.3 et trinitré-2.3.6. Les dér. polynitrés s'obtiennent ici plus facilement que dans le cas de la benzoyl-*p*-anisidine. Le groupe nitro du résidu benzoyle paraît donc favoriser la nitration, et cela, quelle que soit sa position; par contre, celle-ci influe sur la stabilité des dér. nitrés formés envers SO^4H^2 concentré. P. CARRÉ.

Nouvelles préparations des benzylamines et de l'hexahydrobenzylamine; P. SABATIER et A. MAILHE (*C. R.*, t. **153**, p. 160-162; 7.1911). — Lorsqu'on fait passer sur des oxydes catalyseurs, tels que la thorine, un mélange de gaz NH^3 et d'alc. benzylique, on obtient un mélange de benzylamine, de dibenzylamine, et une très petite quantité de tribenzylamine; vers 330°, la benzylamine prédomine; vers 370-380°, c'est la dibenzylamine qui se forme en majeure partie. En même temps, il y a dédoublement notable de l'alcool en H et ald. benzoïque qui se scinde elle-même en CO et C^6H^6; il se produit aussi sur le catalyseur un dépôt de carbure résineux $(C^7H^6)^x$, moins abondant que si l'on catalyse l'alc. benzylique seul. — La benzylamine ainsi préparée a pu être hydrogénée en présence de Ni réduit avec formation d'*hexahydrobenzylamine*, liq. incolore, d'odeur végétale et vireuse, Eb. = 162°; *carbonate*, lamelles rhombiques; *phénylbenzylurée*, crist. F. 152°.

P. CARRÉ.

Sur quelques cétones du type de la benzyldiméthylacétophénone. Acides trialcoylacétiques et alcools trialcoyléthyliques auxquels ils donnent naissance; A. HALLER et E. BAUER (*C. R.*, t. **153**, p. 21-27; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **5**, p. 752-838; t. **7**, p. 396. — La condensation des bromures de xylyle *o*, *m* et *p*, et du chlorure d'anisyle, avec le dér. sodé de l'isopropylphénylcétone, fournit respectivement, avec un R' de 60-90 0/0 de la théorie, les *xylyldiméthylacétophénones* $CH^3.C^6H^4.CH^2.C(CH^3).CO.C^6H^5$, *ortho*, liq. huileux, Eb_{15} = 199-200°; *méta*, huile, Eb_{12} = 196-197°; *para*, crist. F. 35°, Eb_{13} = 200-202°; et la *p-méthoxybenzyldiméthylacétophénone*, huile épaisse, Eb_{15} = 222-224°. Le dédoublement de ces cétones par NH^2Na donne : les *xylyldiméthylacétamides* $CH^3.C^6H^4.CH^2.C(CH^3)^2.CONH^2$, *ortho*, paillettes blanches, nacrées, F. 62-63°, Eb. = 188-192°, sol. éther; *méta*, aig. (éther + éther de pétrole) F. 46-47°, sol. alcool, éther, C^6H^6; *para*, aig. F. 85-86°; et la *p-méthoxybenzyldiméthylacétamide*, aig. (éther)

F. 72° (renfermant probablement de l'éther de crist.), se solidifiant ensuite et F. à 99-100°, Eb_{15} = 218-225°. Ces amides ont été transformées par la méthode de Bouveault en *ac. m-xylyldiméthylacétiques* $CH^3.C^6H^4.CH^2.C(CH^3)^2.CO^2H$, *ortho*, crist. F. 48°, Eb_{16} = 180-181°; *méta*, Eb_{16} = 178°; *para*, crist. F. 53-54°, Eb_{16} = 180°; et *ac. p-méthoxybenzyldiméthylacétique*, crist. (éther + de pétrole) F. 52-53°. La réduction des amides et des acides par l'alcool + Na a donné les *alc. xylyldiméthyléthyliques* $CH^3.C^6H^4.CH^2.C(CH^3)^2.CH^2OH$, *ortho*, liq. huileux, Eb_{15} = 142-143°; *méta*, liq., Eb_{16} = 139-140°; *para*, aig. F. 37°, Eb_{15} = 141°; et l'*alc. p-méthoxybenzyldiméthyléthylique* F. 50°; il se forme en même temps une petite quantité d'amines corresp.; *xylyldiméthyléthylamines* : *ortho*, huile, Eb_{13} = 129-130°, *chloroplatinate* $(C^{12}H^{17}NH^2.HCl)^2PtCl^4$, crist. jaune foncé; *méta*, Eb_{15} = 134-135°; l'isomère *para* n'a pas été isolé. P. CARRÉ.

Synthèses de dicétones β-substituées, d'éthers sels cétoniques et d'éthers énoliques au moyen des cétones sodées; A. HALLER et **Ed. BAUER** (*C. R.*, t. **153**, p. 145-152; 7.1911). — L'action du chlorure de benzoyle sur l'isopropylphénylcétone sodée fournit : du *dibenzoyldiméthylméthane* $C(CH^3)^2(COC^6H^5)^2$, crist. (éther + éther de pétrole) F. 99-100°, Eb_{15} = 195-196°, déc. par KOH alcool en ac. benzoïque et isopropylphénylcétone (*monoxime* F. 166°) et du *benzoate de phényl-1-méthyl-2-propène-1-ol-1*, aig. F. 53-54°, $Eb_{13,5}$ = 194-196°, déc. par CH^4O + 1 0/0 HCl en benzoate de méthyle et isopropylphénylcétone. La pentaméthylacétone donne : le *benzoylpivaloyldiméthylméthane* $C^6H^5.CO.C(CH^3)^2.CO.C(CH^3)^3$, crist. F. 85°, Eb_{16} = 158° (*monoxime* F. 178°), et du *benzoate de triméthyl-2.3.3-pentène-2-ol-3*, F. 85°, Eb_{16} = 153-154°. — La pentaméthylacétone sodée, traitée par le chlorure de pivaloyle, donne un *composé* $C^{13}H^{24}O^2$, liq., Eb_{18} = 102°, Eb_{760} = 213-214°, ne formant ni oxime, ni semicarbazone, et probablement constitué par un mélange d'*octométhylacétylacétone* $(CH^3)^3C.CO.C(CH^3)^2.CO.C(CH^3)^3$ et de son isomère énolique. — L'action de l'éther β-iodopropionique sur l'isopropylphénylcétone sodée fournit le *γ-benzoyl-γ méthyl-valérianate d'éthyle* $C^6H^5.CO.C(CH^3)^2.CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5$, liq. Eb_{13} = 183°; *acide* corresp., huile incrist., *sel d'Ag*, ppté blanc; *oxime de l'éther*, aig. (éther + éther de pétrole) F. 119-120°; *oxime de l'acide*, crist. F. 123-124°. La *n*-propylphénylcétone sodée donne le *γ-benzoylcaproate d'éthyle* $C^6H^5.CO.CH(C^2H^5).CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5$, liq. Eb_{15} = 189-191°; *oxime*, huileuse; *p-nitrophénylhydrazone*, crist.

orangé foncé (ac. acétique) F. 205°; *acide* corresp., huile incrist., *sel d'Ag*, ppté blanc. — On n'a pu isoler de produits définis de la condensation de la pentaméthylacétone sodée avec l'éther β-iodopropionique. — Les auteurs signalent en outre que l'éther iodacétique ne se comporte pas comme l'éther chloracétique envers l'acétophénone sodée; il fournit de l'éther benzoylpropionique et non l'éther glycidique correspondant. P. CARRÉ.

Sur la préparation de quelques acides benzyldialcoylacétiques dissymétriques; **Ph. DUMESNIL** (*C. R.*, t. **153**, p. 111-113; 7.1911). — L'auteur applique la réaction de Haller et Bauer (*Bull.* (4), t. **5**, p. 752,838; t. **7**, p. 396,1061) à la préparation de quelques dialcoyl- et trialcoylacétophénones et à leur scission en amides et acides. — *Méthyléthylacétophénone* $(CH^3)(C^2H^5)CH.CO.C^6H^5$ (éthylphénylcétone + C^2H^5I + NH^2Na), liq. incolore, $Eb_{10} = 109°$. *Méthyléthylbenzylacétophénone*, liq., $Eb_{18} = 201°$, déc. par NH^2Na en *méthyléthylbenzylacétamide* $(CH^3)(C^2H^5)(C^6H^5.CH^2)C.CONH^2$, liq. jaune, n'ayant pu être purifié; *acide* corresp., tables F. 31°, $Eb_{18} = 180°$. *Éthylpropylacétophénone*, prismes (alcool) F. 52°, $Eb_{20} = 223°$; sa déc. par NH^2Na ne donne qu'une petite quantité d'*ac. éthylpropylbenzylacétique*, liq., $Eb_{18} = 210°$, et principalement du *benzyl-3-hexane*, liq. $Eb_{18} = 117°$. P. CARRÉ.

Sur une technique de la réaction de Friedel et Crafts permettant de préparer les cétones α-naphtaléniques à l'exclusion des isomères-β; **E. CAILLE** (*C. R.*, t. **153**, p. 393-394; 8.1911). — La condensation des chlorures d'acides et du naphtalène en sol. dans CS^2 fournit exclusivement des cétones α-naphtaléniques lorsqu'on opère à 0°. L'auteur a ainsi préparé les α-méthyl-, éthyl-, propyl-, isobutyl- et phénylnaphtylcétones. P. CARRÉ.

Sur la constitution de quelques dérivés nitrés obtenus dans l'action de l'acide azotique sur les aloïnes; **E. LÉGER** (*C. R.*, t. **153**, p. 114-116; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 908.

Transformations de quelques acides paraconiques substitués en acides cyclopropane-dicarboniques isomères; **Ph. BARBIER** et **R. LOCQUIN** (*C. R.*, t. **153**, p. 188-191; 7.1911). — Les ac. paraconiques substitués, chauffés avec $SOCl^2$ au B.-M. en sol. benzénique, *donnent les anh.* cyclopropane-dicarboniques

$RR'C\left\langle\begin{matrix}CH\text{-}CO\\ |\\ CH\text{-}CO\end{matrix}\right\rangle O$, qu'il suffit d'hydrater pour obtenir les acides correspondants. Les auteurs ont ainsi préparé les acides suivants : *Ac. cis-phénylcyclopropane-dicarbonique*, $C^6H^5.CH\left\langle\begin{matrix}CH\text{-}CO^2H\\ |\\ CH\text{-}CO^2H\end{matrix}\right.$ crist. (C^6H^6 + alcool) F. 147-148° ; *anhydride*, lamelles (C^6H^6) F. 136-137° ; *mono-anilide*, F. 178-180° ; *anile*, crist. (C^6H^6 + alcool) F. 191-193°. *Ac. diméthylcyclopropane-dicarbonique*, crist. (éther) F. 171-172° ; *anhydride*, F. 56° ; *mono-anilide*, crist. (éther) F. 153° ; *anile*, aig. F. 115°, — La réaction peut s'interpréter par la formation d'un produit d'addition intermédiaire tel que $C^6H^5.CH(O.SOCl).CH(CO^2H).CH^2.COCl$, qui perd ensuite SO^2 et HCl. P. CARRÉ.

Sur l'α-méthyllaurénone. Nouvelle cétone dérivée du camphre; R. LOCQUIN (*C. R.*, t. **153**, p. 284-287; 7.1911). — Bæyer et Villiger (*Bull.* (3) t. **24**, p. 237) ont montré que l'action du réactif de Caro sur le camphre fournit, à côté de l'α-campholide de A. Haller (*Bull.* (3), t. **15**, p. 984), un autre composé lactonique $C^{10}H^{16}O^4$, F. 189-191°. Ce dernier, chauffé à 190-200° avec PO^4H^3 à 20 0/0, perd CO^2 et H^2O pour donner la *tétraméthyl-2.3.3.4-cyclopentène-4.5-one-1* ou *α-méthyllaurénone* $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2C.CH(CH^3)\\ |\\ CH^3.C{=}CH\text{——}\end{matrix}\right\rangle CO$, huile mobile à odeur camphrée, $Eb_{10} = 82\text{-}86°$, $Eb_{18} = 95\text{-}96°$, $D_0^4 = 1{,}062$; *semicarbazone*, paillettes (alcool) F. 198° et crist. (C^6H^6) F. 150° ; *oxime*, $Eb_{10} = 122\text{-}128°$ F. 95-96° ; *carbanilidoxime* F. 101-102°. La constit. de l'α-méthyllaurénone résulte de son oxydation manganique en *ac. γ-céto-α.β.β-triméthylvalérique* huileux ; *éther éthylique*, $Eb_{12} = 105\text{-}107°$ (*semicarbazone*, crist. (alcool absolu) F. 158-159°) ; l'oxydation de l'acide par ClONa donne l'ac. triméthylsuccinique F. 152° ; *phénylamide* F. 129-130°. L'hydrogénation de l'α-méthyllaurénone par l'alcool et Na fournit le *tétraméthyl-2.3.3.4-cyclopentanol-1* $C^9H^{18}O$, $Eb_{10} = 87°$; *phényluréthane* F. 113-114° ; oxydé par CrO^3, cet alcool est transformé en *tétraméthyl-2.3.3.4-cyclopentanone* $C^9H^{16}O$ (se formant aussi par hydrogénation de l'α-méthyllaurénone au moyen de H en présence de Pd colloïdal), Eb. = 178-180° ; *semicarbazones*, F. 232°, peu sol. alcool, F. 182°, plus sol. alcool. P. CARRÉ.

Sur la composition minérale de l'abeille; F. ARONSSOHN (*C. R.*, t. **152**, p. 1183 ; 5.1911).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 FÉVRIER 1912.

Présidence de M. HANRIOT, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté, après une observation de M. HALLER qui rappelle que le nom de M. OSTWALD doit être associé au sien en ce qui concerne la fondation de l'Association internationale des Sociétés chimiques.

Est nommé membre résident :

M. PLUVINAGE, ingénieur-agronome, 56, rue Rodier, à Paris.

Sont nommés membres non-résidents :

M. P. BARBEZAT, licencié ès sciences, 31, avenue de Noailles, à Lyon (Rhône).

M. J. ARIÉ, ingénieur agricole (E. A. M.), professeur de chimie analytique et de technologie agricole à l'Ecole d'Agriculture, Piracicaba (Sao-Paolo), Brésil.

M. le professeur Dr Heinrich BILTZ, chemisches Universitäts-Laboratorium, 8 Burgstrasse, à Breslau (Allemagne).

M. Thos. STEPHENSON, rédacteur en chef du « Prescreiber », 137, George Street, à Edimbourg (Ecosse).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. G. J. M. J. BOUVIER, administrateur délégué de Sociétés industrielles, 82, Avenue de Breteuil, Paris, présenté par MM. LINDET et HANRIOT.

M. DEMESSE, ingénieur-chimiste, à Paris, présenté par MM. HANRIOT et KLING.

MM. de la Morinière, 111, boulevard Saint-Michel, Paris, pré senté par MM. Hanriot et Boiteau.

M. Ch. Dufraisse, 5, boulevard Arago, Paris, présenté pa MM. Moureu et Bongrand,

M. E. J. A. Carrière, agrégé de l'Université, 20, rue de la Ger darmerie, à Sceaux (Seine), présenté par MM. Haller et Blaise.

Sont proposés pour être membres non-résidents :

M. P. Frion, agrégé de l'Université, chimiste à la Manufactur de Sèvres (Seine-et-Oise), présenté par MM. Granger et Giraui

M. J. Martinet, licencié ès sciences, 51, rue de la Ravinelle, Nancy (Meurthe-et-Moselle), présenté par MM. Guyot et Courtot

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Industries du lactose et de la caséine végétale du soja, de F. G. Beltzer.

Recherches sur les carbures en C^{25} (thèse présentée à l'Un versité de Gand), de I. Lams.

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert.

M. Kohn-Abrest a déposé un pli cacheté (n° 114) à la date d 30 janvier 1912.

M. M. Billy a déposé un pli cacheté (n° 115) à la date du 9 févri 1912.

MM. Brissemoret et Fraquet ont déposé un pli cacheté (n° 11 à la date du 9 février 1912.

M. Bourcet a déposé un pli cacheté (n° 117) à la date du 9 f vrier 1912.

Sur les composés oxygénés de l'iode.

M. Auger a étudié l'action des periodates sur les iodures : il constaté que la réaction $3NaIO^4 + 2NaI + 3H^2O = 2IO^6Na^2H^3 + IO^3Na$ est immédiate ; au bout d'une heure, plus de la moitié d l'iode mis en liberté est de nouveau réoxydé par la réacti $2IO^6Na^2H^3 + I^2 = 4IO^3Na + 3H^2O$. Le periodate de sodiu basique en solution est extrêmement sensible à l'action de CO^2 il se transforme en periodate neutre qui réagit aussitôt sur l'iodu alcalin en excès. La formation d'acide periodique dans l'action d de l'ozone sur les iodures en solution, affirmée par Garzaroll

hurnlack, n'a pas été en réalité démontrée par ce chimiste d'une façon certaine ; il s'est en effet basé sur l'action du periodate sur un iodure en présence de CO^2 en excès ; or, le gaz déplace de même l'iode dans un système formé d'iodate et d'iodure et comme l'iodate est toujours présent dans les produits étudiés, la formation d'iode libre dans ces conditions ne constitue pas une preuve de la présence de periodate. En étudiant la stabilité des hypoiodites, M. Auger a constaté une erreur singulière commise par Lunge et Schoch au sujet de l'hypoiodite de calcium ; en dosant ce composé au moyen d'une liqueur de carmin d'indigo, ils ont cru pouvoir affirmer sa présence dans une solution soumise à 7 heures d'ébullition ; en réalité la décoloration du carmin d'indigo était produite par la chaux contenue dans la solution, et l'hypoiodite est totalement détruit à froid en quelques heures. Förster et Gyr ont pensé que les bicarbonates ne décomposent pas totalement les hypoiodites, mais leur démonstration, basée sur l'action de l'hyposulfite de sodium sur une solution d'iode additionnée d'un énorme excès de bicarbonate de K en solution à 25 0/0, ne peut être prise en considération, car il n'est pas admissible de considérer comme normal un dosage volumétrique effectué en solution aussi concentrée ; en diluant la solution avec de l'eau chargée de CO^2, on obtient des chiffres normaux, et d'ailleurs cette solution, conservée en vase clos pendant 2 mois, n'a pas fourni la plus légère trace d'iodate.

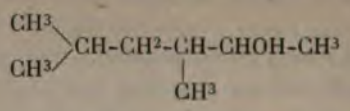
Action de la potasse caustique sur les alcools secondaires.

M. Guerbet a montré récemment que les alcools primaires, chauffés vers 230° avec la potasse caustique, donnent toujours naissance aux acides correspondants, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène. Avec les premiers termes de la série, il se produit simultanément le carbure éthylénique correspondant ; mais, à partir du terme en C^7, les alcools primaires sont intégralement transformés en acides.

Il montre aujourd'hui que, dans les mêmes conditions, les alcools secondaires se comportent tout autrement. Si une petite partie de l'alcool mis en réaction est oxydée par la potasse caustique et donne naissance à des acides, avec dégagement d'hydrogène, la plus grande partie se transforme en alcool deux et trois fois plus condensés.

Par exemple, avec l'alcool isopropylique, CH^3-CHOH-CH^3, on obtient ainsi un peu des acides acétique et formique, mais surtout le méthylisobutylcarbinol CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CHOH-CH^3, résul-

tant de la condensation de deux molécules d'alcool isopropylique et une petite quantité de diméthyl-2.4-heptanol-6 :



formé par la condensation de trois molécules du même alcool.

Cette réaction de condensation, qui est de beaucoup la plus importante, s'explique de la manière suivante. Dans une première phase, l'alcool isopropylique, s'unissant à la potasse caustique, donne le dérivé potassé de cet alcool avec départ d'une molécule d'eau. Dans une seconde phase, ce dérivé potassé réagit sur l'alcool isopropylique en produisant, comme on l'a montré antérieurement, le méthylisobutylcarbinol. Enfin, le dérivé potassé de ce dernier alcool, se condense de même avec une troisième molécule d'alcool isopropylique et donne le diméthyl-2.4-heptanol-6.

De même, les alcools butylique secondaire et caprylique donnent, dans les mêmes conditions, le premier, les alcools dibutylique et tributylique secondaires, le second, les alcools dicaprylique et tricaprylique déjà décrits par M. Guerbet et qu'il a préparés antérieurement en faisant réagir les alcools butylique secondaire et caprylique sur leurs dérivés sodés respectifs.

Sur le nitrate anhydre d'uranyle.

M. Bourion expose, au nom de M. Markétos, la préparation du nitrate d'uranyle $(NO^3)^2UO^2$.

Quand on déshydrate dans le vide sec, à la température ordinaire, le nitrate au maximum d'hydratation $(NO^3)^2UO^2+6H^2O$, on arrive à un état d'équilibre qui correspond au dihydrate $(NO^3)^2UO^2+2H^2O$. Quand on cherche à déshydrater ce dernier sel sous l'action de la chaleur, le départ d'eau s'accompagne d'une décomposition du sel anhydre.

M. Markétos a alors cherché à préparer le nitrate anhydre $(NO^3)^2UO^2$ par double décomposition entre les vapeurs d'acide nitrique NO^3H entraînées par le gaz carbonique sec, et soit, le chlorure d'uranyle Cl^2UO^2, soit l'oxalate $(C^2O^4)UO^4+H^2O$. Dans ces conditions, il a obtenu un produit rouge, partiellement soluble dans l'eau, présentant un déficit considérable par rapport au nitrate d'uranyle anhydre.

M. Markétos a réalisé la préparation du nitrate anhydre d'uranyle d'une façon très satisfaisante, en déshydratant le nitrate triby-

draté à la température de 170°-180°, dans une atmosphère de vapeurs nitriques entraînées par un courant rapide de gaz carbonique, ce qu'on obtient en faisant barboter le gaz carbonique dans de l'acide nitrique fumant de densité 1,4, additionné d'environ le quart de son volume d'acide sulfurique à 66° B.

Le corps ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre jaune, entièrement soluble dans l'eau, et répondant exactement à la composition $(NO^3)^2UO^2$.

M. Markétos se propose d'étudier les combinaisons complexes que peut donner ce sel, et de généraliser la méthode précédente en l'appliquant à la préparation de nitrates anhydres non encore obtenus.

Ce procédé est à rapprocher de celui qu'ont indiqué MM. Guntz et Martin pour la préparation des nitrates de manganèse, de cuivre, de nickel et de cobalt, et qui consiste à distiller des vapeurs d'anhydride azotique sur le nitrate hydraté légèrement chauffé au minimum d'hydratation et à séparer de l'eau mère les cristaux qui se forment. On remarquera toutefois que le procédé de M. Markétos est plus simple.

A l'occasion de la communication faite par M. Bourion au nom de M. Markétos sur le nitrate d'uranyle anhydre, M. Lebeau rappelle qu'il a déjà insisté sur le rôle de l'eau dans le nitrate d'uranyle à 2 molécules d'eau. Il signale comme un fait nouveau venant confirmer cette opinion la décomposition de ce nitrate à 115° dans l'air humide avec production d'acide azotique et d'hydrate $UO(OH)^4$.

Sur la vitesse d'évaporation des solutions et sur la vitesse de dissociation des hydrates salins.

Si, dans la formule de Dalton sur la vitesse d'évaporation des liquides :

$$v = \alpha S(P - p)$$

dans laquelle α désigne une constante, S la surface d'évaporation, P la tension maxima de la vapeur à la température de l'expérience et p la tension actuelle de cette vapeur dans l'atmosphère, — on fait $p = o$, la vitesse d'évaporation devient proportionnelle à la tension maxima.

MM. Urbain et Boulanger ont étudié les abaissements de la vitesse d'évaporation de solutions de sucre dans une balance sensible au 1/100 de milligramme, en présence d'une très grande quantité d'anhydride phosphorique.

La surface d'évaporation doit être très petite et la cage de la balance très grande.

Dans ces conditions, ils ont trouvé qu'à l'origine, l'abaissement de la vitesse d'évaporation est proportionnelle à la concentration des solutions. Les auteurs font actuellement des expériences en vue d'établir, sur ce principe, une nouvelle méthode de détermination des poids moléculaires.

Les auteurs ont étudié d'autre part la vitesse de dissociation de différents hydrates salins $SO^4Cu,5H^2O$, $SO^4Na^2,10H^2O$, CO^3Na^2, $10H^2O$, $PO^4Na^2H,12H^2O$ à différentes températures.

Si l'on a soin de pulvériser finement le cristal, chaque hydrate défini possède, dans une atmosphère sèche, une vitesse de dissociation pratiquement uniforme. La vitesse ne diminue sensiblement que lorsque le sel tend vers le sel anhydre ou vers un hydrate indécomposable à la température de l'expérience.

On peut de cette manière, en opérant sur quelques milligrammes de matière et en pesant 1/100 de milligrammes, caractériser des hydrates définis. En construisant un graphique, les différents composés définis correspondent à des points anguleux de la courbe. Aux points de transformation, les points anguleux disparaissent.

Si l'on remplace dans la formule :

$$\frac{d\,\mathrm{Ln}\,p}{d\mathrm{T}} = \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}^2}$$

les tensions p par les vitesses, on obtient :

$$\frac{d\,\mathrm{Ln}\,v}{d\mathrm{T}} = \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{RT}^2}$$

formule qui a pu être vérifiée dans le cas de $PO^4Na^2H,12H^2O$ et dans le cas de $SO^4Cu,3H^2O$, pour lesquels les valeurs de Q peuvent être calculées à partir des chaleurs de dissolution.

Les expériences ont été réalisées avec une balance de verre à compensation électromagnétique. Dans les conditions des expériences, les indications d'un galvanomètre placé dans le circuit du solénoïde étaient proportionnelles aux variations de poids. La balance restait ainsi complètement close durant les pesées. Les pesées successives pouvaient être faites à 10 secondes d'intervalle, et la détermination d'une isotherme des vitesses a pu être faite, dans certains cas, en deux minutes.

Pour opérer à une température fixée, le plateau de la balance contenant la matière, était placé suivant l'axe d'un four électrique à résistance, placé lui-même dans un vase de Dewar.

M. le Secrétaire général présente, au nom de MM. Fernbach et Schoen un mémoire intitulé : *Quelques observations sur la saccharification de l'amidon par les acides étendus.*

MM. A. Fernbach et M. Schoen, en étudiant la saccharification de l'amidon par les acides étendus, arrivent à la conclusion que le maltose est le terme intermédiaire constant par lequel passe l'amidon avant de se transformer en glucose. Il n'y a donc pas lieu d'admettre, comme on le fait souvent, une différence entre le mécanisme de la première phase de ce mode de saccharification de l'amidon et la marche de sa transformation par l'amylase.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 17 JANVIER 1912.

Présidence de M. Morel.

MM. L. Hugounenq et A. Morel communiquent la suite de leurs recherches sur la constitution des matières protéiques et la séparation des acides aminés.

Ils ont déjà entretenu la Société des combinaisons des amino-acides avec HFl et les fluorures métalliques. Ces combinaisons bien cristallisées sont trop solubles pour se prêter à des séparations. Ils se sont alors adressés à des oxydes métalliques de la série $M^2O^6H^6$, espérant bloquer simultanément les groupements NH^2 et CO^2H, qui permettent aux amino-acides de se dissoudre réciproquement et rendent par là même leur séparation si difficile. Ils ont obtenu avec l'hydrate de chrome $Cr^2O^6H^6$ des résultats intéressants.

L'oxyde de chrome, fraîchement précipité, se combine, en effet, avec divers acides aminés : le glycocolle, la leucine, l'acide glutamique, le tryptophane, l'arginine, en donnant des solutions d'une belle couleur rouge.

En particulier, lorsqu'on chauffe à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, une solution aqueuse concentrée de *glycocolle* (6 mol.) avec de l'oxyde de chrome (1 mol.), précipité à froid par l'action de la soude diluée sur le sulfate ou l'alun violets de chrome, on voit l'oxyde se dissoudre presque complètement en donnant une solution rouge pourpre qui, du reste, se produit à froid plus

lentement. De cette solution se dépose un produit rouge lie de vin, qu'on peut aisément séparer de l'oxyde de chrome qui n'a pas réagi, soit par lavage à l'eau acidulée, soit par simple lévigation.

Cette substance est cristallisée en petites tables rectangulaires, insolubles dans l'eau et dans les dissolvants organiques habituels. Elle se dissout lentement en rouge dans les acides; elle est décomposée, mais à la longue seulement, par les alcalis fixes qui en séparent de l'oxyde vert de chrome. Inaltérable à 200 degrés, elle se décompose à une température élevée, en donnant du carbone, des bases pyridiques, de l'ammoniaque, et une poudre pyrophorique, qui s'enflamme à l'air en donnant de l'oxyde vert de chrome Cr^2O^3. Elle n'est pas attaquée, même à 200°, par l'acide chlorhydrique sec.

L'analyse élémentaire indique que ce corps contient pour 1 mol. de chrome Cr^2 deux oxhydryles et 4 mol. d'acide aminé.

La solution qui a abandonné cette substance rouge lie de vin donne, par évaporation lente, de petits cristaux rouge vermillon brillants, lourds, insolubles dans l'eau froide et dans les dissolvants organiques ordinaires. Cette nouvelle substance, cristallisée en prismes acidulés, est décomposée lentement par les alcalis avec formation d'oxyde vert de chrome; les acides la dissolvent en donnant un liquide rouge rubis. Vers 400°, ce dérivé se décompose comme le corps rouge lie de vin.

L'analyse élémentaire permet de le considérer comme une combinaison de 1 molécule de chrome Cr^2 avec 6 molécules d'acide aminé.

L'eau bouillante altère ce corps et donne un produit rouge violacé. L'acide chlorhydrique sec l'attaque, à partir de 180°, en donnant un dérivé chloré, sans enlever le chrome à la molécule organique.

Le tétra et l'hexa-dérivés ne se comportent pas comme de vrais sels de chrome : les acides minéraux forts, du moins à froid, n'en séparent pas le métal; les alcalis n'agissent sur eux qu'avec lenteur.

Ces corps sont à rapprocher des oxalates de chrome de Grégory et de Croft, ainsi que des composés étudiés par M. Recoura et M. Wyrouboff. On peut expliquer leur formation en admettant que l'hydrate chromique y joue le rôle d'un alcool hexatomique dont quatre oxhydryles se prêtent plus facilement que les deux derniers à l'éthérification. Peut-être aussi doit-on envisager l'intervention de l'azote de l'acide aminé, avec production de corps dans lesquels le carboxyle et l'amidogène sont bloqués sur le métal.

Les auteurs se proposent de poursuivre l'étude de ces composés

pour en déterminer avec plus de précision la constitution détaillée et pour voir dans quelle mesure ils se prêtent à la séparation des amino-acides fournis par l'hydrolyse des matières albuminoïdes.

M. E. Barral s'est proposé de déterminer sous quel état s'élimine l'acide sulfosalicylique introduit dans l'organisme. Pour cela, il a d'abord préparé du sulfosalicylate de sodium chimiquement pur, en partant de l'acide sulfosalicylique du commerce, qui renferme toujours de l'acide salicylique.

Chez l'homme, l'urine renferme de l'acide sulfosalicylique quinze minutes après absorption de 50 centigrammes de sulfosalicylate de sodium dissous dans un peu d'eau.

En employant deux méthodes différentes, M. E. Barral a trouvé que l'acide sulfosalicylique, introduit dans l'organisme sous forme de sulfosalicylate de sodium, est éliminé dans l'urine simplement à l'état d'acide sulfosalicylique, sans dédoublement en acide salicylique et sans formation de corps analogue à l'acide salicylurique.

La toxicité de l'acide sulfosalicylique est beaucoup plus faible que celle de l'acide salicylique. Son action thérapeutique paraît être celle de l'acide salicylique, mais atténuée.

M. E. Barral donne quelques nouvelles réactions permettant de différencier l'acide sulfosalicylique de l'acide salicylique. Ces réactions seront publiées dans le *Bulletin de la Société Chimique*.

M. E. Barral a préparé un dérivé nitré de l'acide sulfosalicylique. Ce corps, dont l'étude n'est pas terminée, cristallise en longues et fines aiguilles jaune d'or, est insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool absolu, très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par refroidissement; il ne fond pas et détone par la chaleur.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 30. — L'osmométrie des solutions salines et la théorie d'Arrhénius ; par M. Eugène FOUARD.

(18.1.1912)

Les présentes recherches ont eu pour but d'appliquer aux solutions salines la méthode différentielle que j'avais mise au point dans l'osmométrie des substances organiques et qui m'avait

conduit à déterminer leurs poids moléculaires avec une grande précision (1).

I. Examinons, en vue de discuter en même temps les objections suscitées par ce travail, quelles sont les conditions du problème posé dans le cas des sels. La conception théorique actuelle de pression osmotique est reliée à celle de l'imperméabilité absolue d'une membrane, vis-à-vis des molécules dissoutes dans l'eau, les éléments du solvant pouvant seuls circuler à travers le septum.

En fait, cette cloison idéale, confèrant à l'eau une propriété exclusive, n'existe pas : selon Pfeffer, le sucre de solutions aqueuses, à titres supérieurs à 5 0/0, est diffusible à travers les membranes de précipités de Traube ; celles-ci, avec Tammann, laissent diffuser les molécules salines, à tel point qu'une solution de sulfate de potasse à 1 gr. 0/0 par exemple, abandonne à l'eau extérieure, d'après cet auteur, en 10 minutes de contact, 1 centigramme de son sel, à travers une membrane de 85 cm².

On sait que, du côté des membranes cellulaires vivantes, manifestant la propriété osmotique, la semi-perméabilité est tout aussi fictive ; il doit en être ainsi, sinon on ne pourrait expliquer les échanges continus qui s'accomplissent dans la nutrition d'une cellule, entre son protoplasme et le milieu ambiant.

A vrai dire, la notion théorique de semi-perméabilité est uniquement issue des observations de Pfeffer relativement à des solutions étendues d'un seul corps réellement dissous, le sucre de canne ; elle n'est pas même applicable à la totalité des matières organiques : j'ai ainsi vérifié que des composés de cette classe, tels que l'asparagine, l'hydroquinone, sont diffusibles à travers un même septum que ne peuvent traverser le glucose, le lactose, le maltose, la mannite, en solutions diluées.

La notion qui semble donc devoir se fixer, à l'examen des faits actuels, est que *toute membrane osmotique se comporte vis-à-vis des substances dissoutes, de telle sorte que les unes peuvent la franchir, alors qu'elle peut retenir les autres, la loi de sélection nous étant d'ailleurs actuellement inconnue.*

Dans ces conditions réelles, fort éloignées du type des conceptions primitives, l'osmométrie des solutions salines a-t-elle un sens défini ? C'est bien par l'affirmative qu'on a résolu cette question en adoptant la méthode de de Vries et de Hamburger,

(1) E. Fouard, *C. R.*, t. **152**, p. 519 ; t. **153**, p. 769. — *Journal de Physique* 5e série, t. **1**, p. 627, août 1911. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. **9**, n° 13, p. 637, 5 juillet 1911.

qui utilisent comme osmomètre une cellule vivante : sans qu'on s'en soit jamais soucié, une diffusion, inhérente à la semi-perméabilité imparfaite, vient certainement ici modifier les milieux osmotiquement opposés; cependant, sans aucune hésitation, on accepte ses résultats pour constituer la seule base osmométrique expérimentale de la théorie des ions.

C'est là un appui contestable, et, suivant M. Dastre (1), « le procédé comporte des incertitudes assez grandes sur les concentrations isotoniques » :

D'abord, celles-ci sont seulement établies par l'invariabilité de forme du protoplasme de la cellule immergée, observée au microscope dans un temps très court, 15 à 30 minutes : c'est là un caractère de vision trop simple, évidemment imprécis. En outre, le taux d'isotonie n'est fixé que dans un intervalle existant entre 2 concentrations distinctes, discontinues. Enfin, toutes les membranes possèdent la propriété d'absorber électivement les éléments de la solution en contact, molécules dissoutes et molécules du dissolvant. Or, les titres isotoniques de de Vries dérivent, comme on sait, des concentrations c de la solution de chaque sel, telles qu'une cellule végétale immergée y conserve un protoplasme invariable ; en choisissant ce titre c, on suppose que la relation osmotique a lieu entre la solution employée et le protoplasme ; mais celui-ci est en contact avec un liquide tout différent, situé entre les deux membranes de la cellule, issu de la solution externe, qui a subi en traversant l'enveloppe extérieure une absorption d'autant plus intense qu'elle est à son début ; ce liquide, réellement isotonique, a un titre c' fort différent de c, et le rapport $\frac{c}{c'}$ est extrêmement variable avec la nature du corps dissous ; l'adoption de ce titre c au lieu de c', taux inconnu, est donc absolument erronée.

La méthode que j'ai mise au point dérive de celle de de Vries, en ce sens qu'elle remplace une mesure directe de pression osmotique par la réalisation d'un équilibre entre 2 pressions égales. Seulement, elle en évite les multiples imperfections.

En effet, au lieu d'une cellule de quelques μ de diamètre, renfermant un liquide protoplasmique fort complexe et de constitution inconnue, aux changements insaisissables, elle utilise une chambre osmométrique d'une capacité de 100 cc., remplie d'une substance connue, d'un titre bien déterminé ; au lieu d'observer un vague changement de forme, on suit le déplacement du ménisque limi-

(1) Dastre, *Traité de Physique Biologique. L'osmose*, page 565.

tant le volume de cette solution interne, ce qui permet d'apprécier, près de l'équilibre, une variation osmotique de 1/10.000 de cc. sur 100 cc. de liquide ; au lieu de conclure sur une suite de concentrations distinctes, discontinues, on aboutit à un équilibre par la modification continue du titre de la solution extérieure; enfin, au lieu d'une indétermination complète du taux de corps dissous, par suite du phénomène d'absorption, on dispose ici d'un titre bien connu, constant, lorsqu'on a saturé la membrane par un contact prolongé de la dissolution.

Si, par surcroît, la diffusion à travers la membrane constitue, d'après notre conception actuelle du mécanisme de l'osmose, et selon les objections formulées par MM. V. Henri, P. Girard et Langevin, une cause d'erreur systématique, celle-ci est tout aussi imputable à la méthode de de Vries, et les 2 techniques, à cet égard, sont passibles d'un jugement identique.

Mais il est facile de constater, au même point de vue, que la méthode actuelle constitue un progrès très notable sur celle de de Vries; effectivement, on n'évalue par celle-ci que des titres salins isotoniques vis-à-vis de milieux protoplasmiques naturels, correspondant toujours à une échelle de concentrations très limitée ; tandis que, dans notre méthode différentielle, on peut obtenir une valeur moléculaire correspondant à une dilution quelconque. Aussi, *la diffusion du sel, dans les solutions les plus étendues qui ont été étudiées, devient si minime, pendant la durée d'une mesure, qu'elle cesse d'être dosable*, zependant que l'équilibre osmotique reste défini avec une sensibilité pratiquement constante; l'influence perturbatrice du phénomène de diffusion, si, selon l'objection de M. V. Henri, elle existait, n'intervient plus, et, par conséquent, l'erreur hypothétique devient inappréciable; cette considération fortifie le sens des conclusions expérimentales qui vont suivre.

Je rappellerai que la méthode consiste à équilibrer osmotiquement la solution intracellulaire du sel à étudier, de concentration fixe en grammes c, par celle variable d'une solution de de saccharose extérieure ; quand les 2 solutions sont cinétiquement équimoléculaires, le ménisque terminal étant devenu immobile, la mesure polarimétrique du taux c' de saccharose donne alors la valeur moléculaire M du sel par la relation $\frac{M}{c} = \frac{342}{c'}$, conformément à la loi de Van't Hoff. Ce nombre M représente le poids moléculaire cherché, rapporté à celui (342) du saccharose, et on a vu avec quelle précision le procédé a été

appliqué aux substances organiques. On a ainsi toujours constaté que la valeur de M, obtenue à l'équilibre, est constante, quelle que soit la membrane, quelle que soit sa nature, gélatino-tannique, ferrocyanure cuivrique, ou issue de ces 2 préparations superposées, à la condition de saturer préalablement la membrane en usage par une immersion de 48 heures dans la solution (1).

II. L'hypothèse de dissociation ionique exige, comme on le sait, que la pression osmotique, dans une solution conductrice d'un sel quelconque, soit supérieure à celle d'une substance organique, à concentration équimoléculaire. Schématiquement, considérons 2 osmomètres contenant, l'un, une solution normale de saccharose, à 342 gr. par litre, l'autre, une solution normale de chlorure de potassium ClK, à 74gr,5 par litre ; suivant les théories admises, les pressions mesurées en colonnes d'eau devront être, pour le saccharose, de 230 mètres, pour le chlorure de potassium, approximativement, de 360 mètres. En supposant cette vérification réalisée, si 342 grammes de sucre développent, comme molécule gramme dans un litre, une pression de 230 mètres, la quantité 74gr,5 de ClK, développant une pression supérieure, est plus grande que la molécule-gramme cinétiquement active de ce sel, selon la loi de Van't Hoff. La fraction de ce nombre, correspondant à une pression de 230 mètres, sera le poids moléculaire osmotique de la solution normale de ClK ; il en sera de même pour tout sel dissocié en ions : *la valeur moléculaire osmotique d'un sel doit être toujours plus petite que son poids moléculaire chimique.*

Avec la collaboration de M. de Tonnay-Charente, j'ai entrepris la vérification de cette conséquence sur les sels suivants, considérés comme très simples, d'une dissociation régulière, décelée par la conductivité :

1° Chlorure de potassium (ClK = 74,5 cristaux anhydres) ;

2° Sulfate de cuivre SO^4Cu = 159 (cristaux : $SO^4Cu,5H^2O$ = 249) ;

3° Chlorure de baryum $BaCl^2$ = 208,3 (cristaux $BaCl^2,2H^2O$ = 244,3) ;

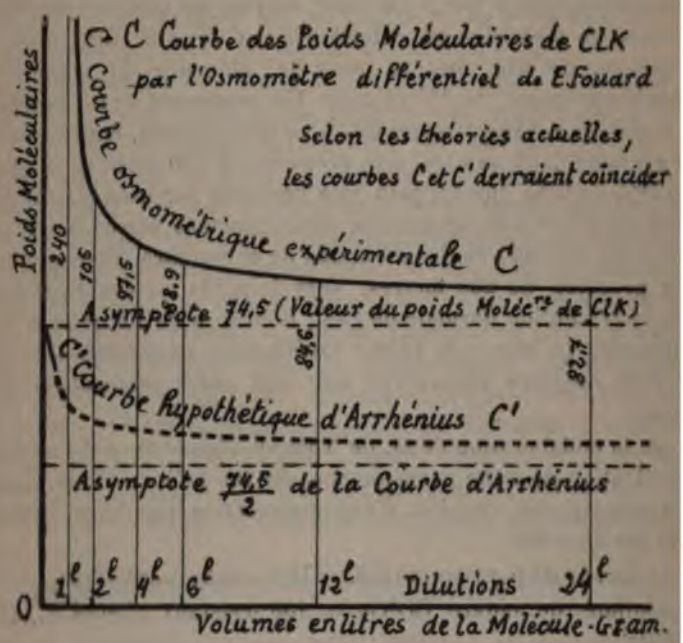
4° Sulfate de potassium K^2SO^4 = 174,4 (cristaux anhydres).

Au lieu de la vérification attendue, nous avons obtenu les résultats suivants, dans lesquels M représente la valeur moléculaire osmotique correspondant à chaque dilution du sel, c'est-à-

(1) *Journal de Physique*, 3e série, t. 1, p. 627, août 1911.

dire au volume en litres de la molécule-gramme chimique, culée par le poids de sel introduit.

KCl	Dilutions...	1	2	4	6	12
(M vrai 74,5)	M.....	240	105	97,5	88,9	84,6
SO^4Cu	Dilutions...	1	2,49	4,15	8,30	16,60
(M vrai 159)	M.....	274	192	176	163	160
$BaCl^2$	Dilutions...	1	5	10	20	40
(M vrai 208,3)	M.....	226	240	323	321	323
K^2SO^4	Dilutions...	2	10	20	40	80
(vrai 174,4)	M.....	160	97,3	68,5	64,5	61,7



Ces nombres sont reliés par des courbes C, très réguliè obtenues en prenant pour ordonnées les M osmotiques et abcisses les dilutions (Exemple du ClK, courbe ci-dessus).

Comparons chacune d'elles à la courbe correspondante C' poids moléculaires tirés des coefficients de dissociation électr tique : on admet sans ambiguïté que les ions de ces sels K_+ et Cl_-, Cu_{++} et $SO^4{=}$ Ba_{++} et Cl_-, K_+ et $SO^4{=}$. Don plus haute ordonnée de la courbe C', correspondant à la dilu

infiniment petite, ou ordonnée d'origine, est égale au poids moléculaire chimique exact; par le fait de la dissociation, croissante avec la dilution, l'ordonnée diminue en s'éloignant de l'origine; enfin, l'ordonnée minima, c'est-à-dire l'asymptote de la courbe C', correspondant à la dilution infinie, est, pour KCl et SO^4Cu, à 2 ions, $\frac{M}{2}$, pour les sels $BaCl^2$ et K^2SO^4, à 3 ions, $\frac{M}{3}$ Selon les théories actuelles, il faut que la courbe osmométrique C, obtenue ici, inconnue jusqu'aux expériences présentes, coïncide avec cette courbe C', bien entendu dans la région des dilutions élevées.

Or, le fait totalement imprévu, c'est que pour les 3 premiers sels ClK, $BaCl^2$, $CuSO^4$, cette coïncidence n'existe pas; les 2 courbes sont, dans chaque cas, essentiellement distinctes. Et ce qui accentue plus encore cette divergence, c'est que, pour le K^2SO^4, la coïncidence des courbes C et C' est parfaite; ce résultat a été cependant obtenu par la même technique expérimentale, avec les mêmes membranes qui nous ont donné les résultats discordants relatifs aux 3 premiers sels.

Ainsi, pour le ClK et le $CuSO^4$, le M osmométrique à dilution infinie, au lieu d'être la moitié du poids moléculaire chimique $\frac{74,5}{2}$, $\frac{159}{2}$, est exactement ce nombre total, 74,5 et 159 : le résultat est identique ici à ce que l'on aurait obtenu pour une substance organique. Pour le $BaCl^2$, le cas est encore plus aberrant : l'ordonnée M, au lieu de décroître, part du M chimique 208, et croît jusqu'à un palier pour M = 320.

En résumé, pour les sels ClK, $CuSO^4$, $BaCl^2$, les M qui devraient être tous plus petits, sont tous plus grands que le poids moléculaire chimique ; par contre, ceux de K^2SO^4 rentrent dans la règle prévue jusqu'ici. Par conséquent, l'expérience osmométrique démontre que l'accord est parfait pour le sulfate de potassium, alors que pour les sels ClK, $BaCl^2$, SO^4Cu, il y a désaccord absolu avec la théorie d'Arrhenius.

On peut d'ailleurs trouver dans les expériences de Pfeffer, relatives aux pressions osmotiques de solutions de nitrate de potasse, le même désaccord avec la théorie des ions, et une concordance complète avec nos résultats actuels.

Rapportons ici avec les titres (I) des solutions de Pfeffer et les pressions osmotiques (II) qu'il a obtenues expérimentalement, les grandeurs suivantes : 1° les pressions osmotiques théoriques (III), selon Van't Hoff, que présenterait chaque solution en supposant

que le nitrate, comme une matière organique, tel le saccharose, ne soit nullement dissocié ; 2° Les pressions osmotiques (IV), selon Arrhénius, en tenant compte du coefficient de dissociation électrolytique ; 3° Les valeurs (V) de M, poids moléculaire osmométrique, tirées simplement des pressions (II) expérimentales de Pfeffer :

(I) Titres 0/0 en NO^3K.....	6 %	3.3 %	1.43 %	0.8 %
(II) Pressions osmotiques de Pfeffer en cm. de Hg.....	700 (à 15°)	436,8 (à 13°)	218,5 (à 12°,9)	130,4 (à 13°,2)
(III) Pressions théoriques, selon Van't Hoff en cm. de Hg....	1066	582	252	151
(IV) Pressions théoriques, selon Arrhénius en cm. de Hg....	1550	1050	425	275
(V) M tiré des nombres (II)....	154	134,7	116,6	109,2

Les pressions expérimentales (II) de Pfeffer sont grossièrement inférieures, non seulement à celles prévues par la théorie d'Arrhénius, mais aussi à celles qui découlent de la loi de Van't Hoff. Ses expériences, si invoquées pour le sucre, ont-elles été si défectueuses, dans le cas du sel ? Aucune critique, cependant, ne peut être formulée relativement à la préparation de la membrane : c'est toujours la même technique utilisée dans les expériences de Pfeffer.

De plus, si l'on calcule, avec la constante classique des gaz, le poids moléculaire M du NO^3K tiré des pressions expérimentales (II) de Pfeffer, on obtient la suite (V) : or, le M chimique exact du sel étant 101, tous les nombres (V) sont supérieurs à 101 ; mais, ce qui est plus suggestif, c'est qu'ils décroissent, en même temps que la concentration du sel, et suivant une loi qui n'est pas quelconque ; la suite obtenue tend nettement vers le poids moléculaire vrai ; c'est là un résultat absolument inattendu, difficilement explicable par le seul concours du hasard. S'il y a des erreurs expérimentales, il est absolument singulier qu'au lieu de conduire à un résultat quelconque, elles aboutissent à une coïncidence aussi étrange, et dont la signification soit aussi simple, aussi précise, et aussi identique à celle des essais présents.

III. — En adoptant le strict point de vue de la théorie d'Arrhénius, le fait établi par les expériences précédentes, qu'un sel, tel que ClK, $CuSO^4$, ait pour poids moléculaire osmotique limite, à dilution infinie, tel un corps organique, le véritable poids moléculaire chimique, peut être interprété logiquement comme il suit :

les 2 sels ne sont pas dissociés en ions dans leurs solutions aqueuses lorsque celles-ci sont dans un état d'équilibre relatif.

Cependant, la concordance parfaite concernant le sulfate de potassium conduit à la conclusion inverse : ce sel est exactement dissocié dans ses solutions aqueuses en ions K_+, K_+, et $SO^4{=}$.

Le lien nécessaire, selon les théories actuelles, entre la conductibilité électrique et l'osmométrie est, d'une part, complètement rompu, de l'autre, subsiste nettement, conformément à toutes les prévisions. Y aurait-il donc, à cet égard, plusieurs catégories de sels ? Cependant une propriété aussi fondamentale que celle de l'ionisation doit être, ou générale, incompatible avec toute exception, ou bien inexistante.

Si la théorie des ions nous était inconnue, on interpréterait, d'une façon toute simple, l'abaissement obtenu dans la valeur moléculaire osmométrique de sels, tels que ClK, SO^4Cu, quand la dilution augmente :

Puisque, à l'extrême limite, on aboutit au vrai poids moléculaire, et non à une fraction de celui-ci, c'est que la dilution provoque, non pas un fractionnement de la molécule simple, soit l'ionisation, mais une segmentation d'agrégats physiques plus complexes que la molécule unique et dont la dissociation aboutit, au maximum, à cette unité isolée, entière, en solution infiniment étendue. L'osmométrie révélerait ainsi l'existence de groupements moléculaires physiques dissous, selon l'hypothèse récemment mise par M. A. Colson (1), en regard de la conception ionique.

Au reste, cette notion purement physique, qu'il ne faut pas confondre avec celle de la polymérisation, impliquant l'existence de composés chimiquement distincts, complète l'analogie de la dissolution et de la vaporisation, dont l'idée a été émise et perfectionnée, depuis Gay-Lussac, W. Grosseteste, Rosenstiehl (2), jusqu'à la formule simple, synthétique, de Van't Hoff; on connaît bien, en effet, à l'état de vapeur, des agrégats moléculaires comme ceux d'iode, de soufre, de phosphore, d'acide acétique, par exemple. A ce point de vue, une solution d'une substance quelconque, organique ou saline, dans un solvant, présenterait les mêmes propriétés fondamentales qu'une solution d'un gaz ou d'une vapeur dans « l'éther physique », sans en affecter de particulières ou d'exceptionnelles, comme l'ionisation.

(1) A. Colson, *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, n° 12, p. 576, 20 juin 1911.

(2) A. Rosenstiehl, *C. R.*, t. **70**, p. 617 et t. **152**, p. 1305. — W. Grosseteste, *Zeitschrift für Electrochemie*, n° 5, 1911, p. 188.

Les osmométries du chlorure de baryum et du sulfate de potassium conduiraient à d'autres déductions :

Dans le cas du sel $BaCl^2$, on obtient un accroissement de l'unité moléculaire cinétiquement active, quand la dilution augmente; cela est incompréhensible, si on l'attribue à une condensation intéressant seulement la substance saline ; il est alors logique de l'imputer à une combinaison du sel et de l'eau dissolvante, se développant quand la dilution augmente, selon le sens prévu par la loi d'action des masses actives, jusqu'à formation totale d'un hydrate $BaCl^2.nH^2O$, dont la valeur moléculaire serait 320; ce qui est curieux, c'est que l'excès de 320 sur le nombre 208, valeur de $BaCl^2$, correspondant sensiblement à $6H^2O$, on connaisse précisément l'hydrate $BaCl^2.6H^2O$.

Enfin, à défaut de l'hypothèse de dissociation ionique, que signifierait la limite fractionnaire $m = \frac{M}{3}$ du K^2SO^4 ? L'existence matérielle de cette unité osmotique $\frac{M}{3}$ devenant alors inconcevable, il faudrait supposer que l'unité osmotiquement active du saccharose n'est pas $C^{12}H^{22}O^{11}$, mais $(C^{12}H^{22}O^{11})^3$; la valeur m du K^2SO^4 serait donnée, non plus par la proportion $\frac{m}{342} = \frac{c}{c'}$, mais par la suivante $\frac{m'}{3 \times 342} = \frac{c}{c'}$; on aurait alors $m' = 3m = M$ du sel K^2SO^4. La particule saline ne contiendrait ainsi d'autre unité que la molécule entière ; mais il faudrait alors multiplier de même l'agrégat élémentaire des sels KCl, $CuSO^4$; enfin, il faudrait supposer que l'effet cinétique de n particules $(C^{12}H^{22}O^{11})^3$ est le même que celui de $3n$ molécules $C^{12}H^{22}O^{11}$. L'expérience osmométrique démontrerait de la sorte la stabilité de la particule organique $(C^{12}H^{22}O^{11})p$, comparativement à celle des éléments complexes du type salin, dissociables en groupements de complexité décroissante.

Cet essai d'interprétations est évidemment provisoire, et destiné à être infirmé, modifié ou raffermi par une extension de nos mesures osmométriques à d'autres sels. Il tendrait, en tous cas, à une identification plus complète des 2 notions concrètement distinctes de vapeur et de corps dissous.

IV. — La valeur expérimentale des mesures osmométriques, effectuées par la méthode différentielle qu'on vient d'étudier, repose sur l'existence de l'équilibre osmotique que nous avons

défini, et au sujet duquel diverses objections, auxquelles nous avons déjà fait allusion, ont été formulées.

Tout d'abord, quelle que soit l'origine de toutes les causes d'erreurs hypothétiques à discuter, il faudrait, en les justifiant, expliquer les 2 points suivants, d'apparence, *a priori*, extrêmement singulière :

1° Dans le cas du sulfate de potassium, où n'apparaît aucune divergence avec les théories en cours, les dites erreurs s'équilibrent exactement, ou bien, elles sont inexistantes ;

2° Dans le cas des autres sels, si ces erreurs sont présentes, elles s'harmonisent complaisamment pour autoriser des interprétations précises, simples, susceptibles d'être rattachées à d'autres faits connus.

Quoi qu'il en soit, si, selon une opinion exprimée par M. P. Girard, l'erreur est maxima lorsque nous opposons osmotiquement un électrolyte au sucre, elle sera réduite dans l'opposition de 2 électrolytes et les coïncidences que nous venons de constater disparaîtront nécessairement dans ces conditions nouvelles ; par suite, nos premières conclusions n'auront plus aucun sens. Comparons donc les 2 sels KCl et K^2SO^4 : nous obtenons, avec la même méthode, 2 solutions osmotiquement équivalentes aux titres suivants : $c_{KCl} = 0,645$ et $c_{K^2SO^4} = 0,581$. A ces dilutions, les poids moléculaires sont $m_{KCl} = 40$ et $m_{K^2SO^4} = 75,5$ conformément à la théorie des ions ; selon nos précédentes expériences, ils seraient $m_{KCl} = 85$ et $m_{K^2SO^4} = 75,5$, sans changement pour le sel K^2SO^4.

Or, en prenant $m_{KCl} = 40$, la proportion $\frac{m_{KCl}}{c_{KCl}} = \frac{m_{K^2SO^4}}{c_{K^2SO^4}}$ conduit, dans la présente expérience, à une valeur de $m_{K^2SO^4}$ égale à 36,2 ; en prenant $m_{KCl} = 85$ de nos expériences, on obtient $m_{K^2SO^4} = 76.5$. Dans le 1er cas, la valeur 36,2, obtenue pour le K^2SO^4, en supposant le sel KCl dissocié en ions, est inacceptable : elle est, en effet, très inférieure au minimum possible $\frac{K^2SO^4}{3} = 58,1$, correspondant à la dissociation totale en 3 ions, à dilution infinie. Par contre, la seconde vérification (76,5 au lieu de 75,5) est entièrement conforme à nos précédents résultats. Cependant, s'il y avait une osmose électrique influente, les erreurs seraient ici certainement modifiées, en même temps que les charges et les différences de potentiel ; c'est, au contraire, à une conclusion invariable qu'aboutit l'expérience nouvelle.

L'équilibre observé dans cette *mesure* n'est pas fictif,

momentané; l'osmomètre équilibré étant abandonné pendant 4 jours, le ménisque capillaire reste immobile. Cependant, la diffusion se poursuit : sur 581 mmgr. de K^2SO^4, 368 mmgr. sont osmosés, et, de même, en sens inverse, 450 mmgr. de KCl ; de plus, le rapport $\frac{368}{450}$ de ces 2 masses diffusées est sensiblement égal à celui des poids moléculaires osmométriques $\frac{75}{85}$; donc, pendant la diffusion, *les deux solutions seraient ainsi demeurées osmotiquement équimoléculaires*; la diffusion s'est donc poursuivie, depuis son origine, sans que les conditions de l'équilibre soient modifiées. C'est là un fait nouveau dans notre connaissance des membranes osmotiques. Quelle peut donc être, dans le phénomène de l'osmose, l'influence de la diffusion? Incontestablement, elle est nulle dans le cas présent.

On pourrait, avec M. Langevin, objecter, à propos de ce résultat, que l'équilibre observé ne caractérise pas une égalité de 2 pressions osmotiques, mais représente particulièrement un équilibre de diffusion.

Il est cependant bien évident que l'osmose ne cesse pas ici d'entrer en jeu ; il suffit, en effet, d'ajouter une trace d'eau ou de sel à la solution extérieure pour voir le ménisque se déplacer. S'il n'y avait qu'un phénomène de diffusion, l'équilibre serait indifférent et il n'y aurait aucun changement de volume des solutions, de part et d'autre de la membrane. Il y a donc bien équilibre osmotique.

Mais ce que nous montre encore cette expérience, c'est, d'abord, que nous ignorons le mécanisme d'action des membranes de précipité; c'est ensuite que la notion de semi-perméabilité, uniquement issue des expériences de Pfeffer relatives à une seule substance soluble, le saccharose, à des concentrations limitées, comprises entre 1 et 5 0/0, est absolument insuffisante pour caractériser la paroi osmotique; c'est, enfin, que la membrane de précipité, comme, sans doute, une membrane cellulaire vivante, possède d'autres propriétés fondamentales ; à cette dernière catégorie, se rattacherait certainement la relation que nous venons de constater entre l'égalité de 2 forces osmotiques et l'équivalence de 2 courants de diffusion ; il est intéressant de remarquer que ce rapprochement entre 2 phénomènes apparemment distincts a été prévu par W. Nernst dans sa théorie de la diffusion (1).

(1) W. Nernst, *Traité de Chimie générale*, 1re partie, p. 174.

Telles sont, dans leur ensemble, les premières séries d'expériences, dont nous poursuivrons le développement, sur l'osmométrie des solutions salines.

On trouvera, dans le *Journal de Physique*, l'exposé d'autres objections, d'ordre purement physique, que la méthode a suscitées, et dont la discussion serait inopportune dans ce *Bulletin*.

Si ces interprétations présentent nécessairement un caractère provisoire, il est toutefois permis d'affirmer que nos connaissances sur la structure des solutions ne sont pas définitives et complètes, tout en rendant un hommage incontesté à M. Arrhénius, dont la théorie générale constitue précisément le seul guide de toutes les recherches actuelles.

Ce travail a été poursuivi avec la collaboration de M. de Tonnay-Charente : je suis heureux de lui en exprimer ici mes bien sincères remerciements.

N° 31 — Sur la constitution d'une fiche hygiénique pour les eaux potables ; par M. A. DANÉ.

12.2.1912

Dans une communication à la Société chimique (1), nous avons établi un tableau constitutif d'un ensemble de données destinées à juger les eaux potables.

En introduisant la notion de *chloruration anormale* nous avons insisté sur les dosages en série des chlorures dans les eaux des forages voisins *non suspects*, dosages rapides qui permettent d'attribuer à l'eau à essayer une chloruration normale ou anormale. Nous avons fixé celle-ci au *double* de la moyenne de la chloruration du lieu, sans nous arrêter à des limites que ne saurait comporter la connaissance des divers terrains géologiques dont la teneur en chlorures est si variable. Il est certain que cette notion, de 1 à 2, laisse un peu d'élasticité et que l'eau peut être polluée sans que la teneur en chlorures soit doublée ; c'est le cas, par exemple, des eaux des cours d'eaux où un apport de chlorures peut être masqué par un apport d'eaux pluviales ; on a alors la ressource des autres examens. Par contre, l'infiltration urinaire si commune dans certains puits des agglomérations n'échappera pas.

La présence d'ammoniaque saline n'a, selon nous, une importance, que si la réaction de Nessler est positive avec l'eau, directement, sans concentration ni distillation. Il en est de même des

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 5 février 1912.

nitrites dans la recherche desquels nous avons conseillé une solution alcoolique d'indol après avoir fortement acétisé l'eau, sans pour cela donner ce réactif comme exclusif.

Au sujet de l'épreuve biologique, la formule de la solution de peptone est la suivante :

Peptone en poudre, Defresne ou Chapoteaut, pancréatique...	2 gr.
Sel marin.....	1
Eau.....	100

Dissoudre à chaud, neutraliser exactement, en se servant du papier tournesol, avec une solution de soude étendue, et distribuer en petits flacons bouchés à l'émeri de 15 ou 30 gr. que l'on remplit au tiers ; on stérilise à l'autoclave à 110° pendant 20 minutes.

Nous relevons les errata de ce tableau :

Lire indol, *au lieu* d'iridol.

Matières organiques, *lire* ..... ajoutez de l'acide sulfurique avant l'observation de la teinte qui.....

N° 32. — Action de l'azote et de l'oxygène sur le magnésium ; par MM. C. MATIGNON et LASSIEUR.

(17.2.1912)

Nous nous sommes proposés de déterminer très exactement les conditions dans lesquelles l'azote et l'oxygène commencent à agir d'une façon sensible sur le magnésium, dans le but de préciser le mécanisme de formation de l'azoture de magnésium à partir de l'air.

Le métal placé dans l'atmosphère du gaz étudié est chauffé progressivement dans un vase clos en relation avec un tube manométrique plongeant légèrement dans le mercure. On opère avec 1 gr. de poudre de magnésium dans un espace mesurant environ 100 cc. et on note l'instant où une dénivellation commence à se produire. Il importe d'élever la température très lentement quand on se rapproche de la zone de réaction commençante. Avec les deux gaz, la combinaison se produit avec lenteur, et ce n'est qu'avec une température beaucoup plus élevée qu'on réalise la combinaison vive avec incandescence et flamme.

Azote. — Dans l'azote pur on a constaté que la réaction prend une vitesse sensible à 670°, température que l'on peut considérer pratiquement comme la température de réaction commençante.

Voici d'ailleurs la marche de la fixation de l'azote déterminée à

chaque instant par la pression de l'azote dans l'espace clos maintenu à 670°.

Temps	Pression du gaz
0 minutes	760mm
15 —	745
30 —	725
15 —	690
1 heure	665
1 h. 5 m	620
45 minutes	520
2 h. 15 m	425
3 h. 15 m	275
3 h. 15 m	250

Oxygène. — Dans les mêmes conditions, on observe avec l'oxygène un commencement de dénivellation à 600°; en outre, la vitesse de réaction est plus grande, l'absorption de l'oxygène est complète au bout d'une heure.

Air. — En conséquence, les mêmes essais répétés dans l'air doivent permettre d'absorber l'oxygène sans disparition sensible d'azote si l'on opère à des températures comprises entre 600° et 670° et de préférence aux températures voisines de 600°.

En effet, à 620°, l'ascension du mercure dans le manomètre s'arrête quand tout l'oxygène est absorbé. La dénivellation est alors en rapport avec la composition de l'air. Quant au gaz résiduel, comme on l'a constaté au moyen du pyrogallate de potasse, il ne contient plus trace d'oxygène. Au delà de 670°, il y a fixation simultanée d'oxygène et d'azote, ce dernier avec une vitesse d'absorption bien inférieure à celle de l'oxygène. En utilisant les données précédentes et en admettant, ce qui n'est pas éloigné de la réalité, que la vitesse de réaction double pour une élévation de température de 10°, on peut affirmer que le magnésium fixe l'oxygène, à la température de 670°, au moins mille fois plus rapidement que l'azote. Ceci rend compte du mode de préparation bien connu de l'azoture de magnésium à partir de l'air (1). Quand on découvre un creuset profond rempli de poudre de magnésium au rouge, les gaz de l'air sont absorbés par le métal ; l'oxygène, beaucoup plus actif, est retenu par les portions superficielles tandis que l'azote ainsi complètement débarrassé de son oxygène par ce filtrage à la surface, va se fixer plus loin sur le magnésium contenu dans les parties profondes du creuset pour former de l'azoture pur.

1 Erdmann et Moser, *D. ch. G.*, 1901, p. 390.

Nous nous sommes demandé si, dans les conditions précédentes, l'addition d'un peu de mercure au magnésium (pour faire de l'amalgame) ne diminuerait pas le frottement chimique et ne permettrait pas d'abaisser la température de ces réactions. En fait, le magnésium partiellement amalgamé et chauffé progressivement dans l'azote s'est comporté comme le magnésium non amalgamé.

L'action de l'air sur le magnésium a été utilisée par l'un de nous pour préparer l'azoture *cristallisé*.

Si l'on chauffe le métal dans un creuset presque complètement fermé et disposé dans une moufle à une température où le magnésium peut émettre des vapeurs, l'azote et les vapeurs réagissent lentement et engendrent l'azoture cristallisé. On reproduit ainsi l'azoture qui avait été obtenu fortuitement par Deville et Caron à l'état de traces dans la distillation du magnésium; aucune préparation n'avait permis jusqu'ici de reproduire ce corps à l'état cristallin.

En résumé :

1° L'azoture se combine directement au magnésium à partir de 670°.

2° L'oxygène commence à agir sur le magnésium à la température de 600°.

3° Entre 670 et 600° on peut isoler l'azote d'un mélange d'azote et d'oxygène ; à partir et au delà de 670°, le magnésium fixe les deux éléments avec des vitesses très inégales.

4° L'inégalité de ces vitesses rend compte du mode de formation de l'azoture de magnésium par l'exposition à l'air d'un creuset rempli de magnésium au rouge.

5° La présence du mercure ne semble pas faciliter la combinaison du magnésium avec l'azote et l'oxygène.

6° Il est possible d'obtenir l'azoture cristallisé par l'action de l'air sur le magnésium.

N° 33. — Propositions pour la nomenclature des chaînes fermées hétérogènes et extensions aux différentes chaînes fermées et à la nomenclature des chaînes acycliques; par M. A. BÉHAL.

(13.2.1912)

Lorsque l'on se propose de faire une nomenclature, on peut envisager deux buts : le premier, de créer des noms destinés à être utilisés dans le langage parlé, le second, destiné à faciliter les

recherches de littérature chimique. Si, dans le premier cas, on est obligé de respecter autant que possible les noms anciens, il n'en est plus de même dans le second, pouvu que les noms créés soient simples, faciles à retenir et ne comportent dans leur formation qu'un très petit nombre de règles.

Plaçons-nous dans le cas d'un chimiste ayant isolé un corps dont il a déterminé la formule ; ce qu'il lui importe, c'est de savoir si ce corps est connu et le procédé le plus simple est de recourir aux tables de Richter qu'il y aurait intérêt à utiliser dans les tables de tous les recueils de publications chimiques. Il est évident que si les tables de Richter comportaient les formules, le problème serait résolu et il serait extrêmement heureux que cela pût être réalisé. Mais, néanmoins, on ne peut, ni dans le cours d'un mémoire, ni dans un recueil, se contenter d'une formule ; il faut bien donner des noms aux nouveaux corps trouvés, d'où la nécessité d'une nomenclature.

Il est désirable que la nomenclature s'adresse plutôt à l'avenir qu'au passé, de façon à empêcher la création d'un grand nombre de noms empiriques qui sont d'une utilité incontestable dans un groupe déterminé, mais qui peuvent masquer des analogies avec un groupe voisin ; ils ont encore l'inconvénient de détourner l'attention de ceux qui ne travaillent pas spécialement ce groupe ; enfin, ils exigent la connaissance d'un grand nombre de règles particulières qui, dans des groupes différents, peuvent être discordantes.

Pour qu'une nomenclature soit simple, on peut poser, en principe, pour les chaînes cycliques, qu'elle ne peut pas être fonctionnelle. En effet, prenons l'oxygène faisant partie d'une chaîne cyclique ; il pourra y entrer au point de vue fonctionnel sous un grand nombre d'états, ce qui conduira à donner à la chaîne autant de noms différents : nous aurons l'oxygène oxydique, lactonique, oxazolique, dioxydique, ozonique, sulfinique, sulfonique, etc.

Définition de la chaîne fermée hétérogène.

On peut considérer comme chaîne fermée toute formule qui, écrite, représente un cycle ; *en ne tenant aucun compte de la fonction*, l'oxyde d'éthylène, l'éthylène-imine, la butanolide, la bétaïne, la taurobétaïne, le furfurane, le thiophène, etc., sont des chaînes fermées hétérogènes, par opposition avec les chaînes purement carbonées qui sont des chaînes fermées homogènes.

I. — RÈGLES PROPOSÉES POUR LA NOMENCLATURE DES CHAÎNES.

On mettra en préfixe les mots grecs indiquant le nombre de mailles que renferme la chaîne fondamentale fermée : tri, tétra, penta, hexa, hepta, octo, nono, déca, endéca, etc. Ces nombres indiqueront que la chaîne fermée comporte trois, quatre, cinq, six chaînons.

Les chaînes fermées oxygénées, azotées ou sulfurées, saturées d'hydrogène, seront terminées en : ane.

Les chaînes oxygénées, azotées, sulfurées, porteront dans le corps du mot, après l'indication du nombre de mailles, les indications : oxo, azo, thio, suivant qu'elles sont oxygénés, azotées ou sulfurées.

Si l'azote, l'oxygène ou le soufre se trouvent à l'état d'azonium, d'ozonium ou de sulfinium, on prendra comme caractéristique du noyau : azonio, oxonio, sulfinio. Le reste SO sera nommé thione et le reste SO^2 sera nommé sulfone.

Les voyelles de ces résidus seront élidées devant les voyelles des autres parties du nom à former. On mettra en avant du nom le mot *cyclo*.

Ainsi, une chaîne saturée d'hydrogène renfermant cinq mailles dont un atome d'oxygène, sera le *cyclo-pentoxane*.

Une chaîne saturée d'hydrogène et contenant un atome de soufre sera le *cyclo-pentathiane*. La chaîne azotée correspondante sera le *cyclo-pentazane*.

On aurait pu prendre pour résidu du nitrogène le mot nitrogéno, mais celui-ci est très long et le résidu nitro pourrait prêter à confusion.

S'il y a une liaison éthylénique, ou deux, ou plus encore, on l'indiquera dans la terminaison du nom qui sera en ène, diène, triène, etc.

Ainsi le dihydrofurfurane sera le *cyclo-pentoxène*, le furfurane sera le *cyclo-pentoxodiène*. Le tétrahydrothiophène étant le *cyclo-pentathiane*, le dihydro devient le *cyclo-pentathiène*, le thiophène, le *cyclo-pentathiodiène*.

Le tétrahydropyrrol devient le *cyclo-pentazane*, le dihydropyrrol, le *cyclo-pentazène*, le pyrrol, le *cyclo-pentazodiène*.

Si les chaînes fermées renferment plusieurs éléments différents du carbone, on pourra les ranger dans le nom par ordre croissant de poids atomique, par exemple le *cyclo-pentazoxothiane*.

Si l'oxygène, le soufre ou l'azote se trouvent deux ou trois fois

dans la chaîne, on mettra en préfixe du nom de l'élément : di, tri. Ex. : *cyclo-pentadioxane*, *cyclo-pentatrithiane*, *cyclo-pentadiazane*.

L'éthylène-imine devient le *cyclo-triazane*, l'acétylène-imine, le *cyclo-triazène*.

L'acide azothydrique devient le *cyclo-tritriazène* ; le dérivé dihydrogéné correspondant, le *cyclo-tritriazane*.

Je ne donne ces noms que comme application à la nomenclature ancienne qu'il y a intérêt à conserver, au moins transitoirement.

La pyridine et ses dérivés d'hydrogénation deviennent *cyclo-hexazotriène*, *cyclo-hexazodiène*, *cyclo-hexazane*, pour la pipéridine.

Quels sont les avantages d'une telle nomenclature ? Elle est simple, homogène, et elle désigne sans ambiguité le produit à nommer. Elle utilise les principes de la série acyclique ; elle permet le parallélisme entre les noyaux purement carbonés et les noyaux hétérogènes. Soient le cyclohexane et ses dérivés de déshydrogénation, la pipéridine et ses produits de déshydrogénation, nous avons : cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène, cyclohexatriène : *cyclo-hexazane*, *cyclo-hexazène*, *cyclo-hexazodiène*, *cyclo-hexazotriène*.

On voit que les noms sont analogues.

La saturation de la chaîne est indiquée ainsi que le nombre des atomes et ces atomes eux-mêmes. Elle permet de nommer facilement les chaînes azotées, oxygénées, sulfurées cycliques encore inconnues renfermant trois, quatre atomes, ou plus.

Numérotation des atomes de la chaîne fondamentale.

On attribuera dans une chaîne hétérogène le chiffre 1 à l'atome hétérogène de poids atomique le plus faible. L'oxygène se plaçant après l'azote et avant le soufre. Les règles de la numérotation seront ensuite celles de la série acyclique.

Si la chaîne renfermait à la fois un atome d'azote, d'oxygène et de soufre, on attribuerait le chiffre 1 à l'atome d'azote. Le sens de la numérotation serait ensuite indiqué par des chaînes latérales et à défaut de ces dernières par les atomes hétérogènes ou par les liaisons éthyléniques.

II. — Extension de cette nomenclature aux chaînes polycycliques hétérogènes.

Les chaînes polycycliques comme l'indol, la quinoléine, demandent à leur tour une nomenclature spéciale qui est plus complexe.

mais que je crois néanmoins susceptible de solution. En voici les principes: le corps porterait en préfixe le nom grec indiquant le nombre des atomes de la chaîne polycyclique; il serait précédé du nombre de cycles que renferme la chaîne: bicyclo, tricyclo, quadricyclo, etc. On emploierait ici les nombres latins ou des chiffres, en indiquant la place où ils se forment.

Le nom serait terminé par la caractéristique de l'élément ou des éléments hétérogènes.

Appliqué à l'indol, ces principes donnent: bicyclo-4.9-nonazo-1-tétrène-2.4.5.7, la quinoléine devient: bicyclo-5.10-décazo-1-pentène-1.3.5.6.8. Si l'on songe que c'est là une nomenclature de répertoire, elle n'apparaît pas comme trop rébarbative.

Pour la numérotation, on suivrait les mêmes règles que plus haut.

Quels sont les avantages de cette nomenclature? Elle est homogène et conduit à ne donner qu'un seul nom à un corps déterminé, quelque complexe qu'il soit. Elle est traduisible facilement en schéma de constitution. Elle indique en préfixe le nombre de cycles, puis le nombre d'atomes et l'espèce d'atomes constituant la molécule; elle indique encore le nombre de liaisons éthyléniques. Elle est applicable aux composés à créer; enfin, les dérivés hydrogénés trouvent leur place à côté des corps auxquels ils se rattachent et leur nom est plus simple que celui du composé non saturé; ainsi l'octohydro-indol devient le bicyclo-4.9-nonazane-1.

III. — Extension possible aux carbures cycliques homogènes et accord avec les règles déja admises pour ceux-ci

Nous avons déjà montré l'accord entre les carbures monocycliques et les monocycliques hétérogènes, il s'agit maintenant de passer aux polycycliques. Soit le décahydro-naphtalène; en appliquant les règles données plus haut, on a bicyclo-5.10-décane; les hydrures deviennent successivement bicyclo-5.10-décène, bicyclo-5.10-décadiène, bicyclo-5.10-décatriène et pour la naphtaline, bicyclo-5.10-décapentène.

L'anthracène devient: tétracyclo-1.8.2.7.9-14-tétradéca-hexène-2.3.5.9.10.12 (1).

(1) Lorsque deux chiffres consécutifs apparaissent, cela veut dire qu'une liaison éthylénique appartenant au premier chiffre ne se fait pas avec le chiffre suivant, la construction schématique de la formule indiquant sans ambiguïté l'endroit où elle doit être créée. On peut du reste, dans ce cas, indiquer la liaison éthylénique par les deux chiffres montrant où elle est créée.

Il est bien évident qu'il y a intérêt à conserver le nom d'anthracène : son perhydrure deviendrait tricyclo-2.7.9.14-tétradécane.

Imaginons maintenant qu'on prépare un dérivé de l'anthraquinone, où dans l'un des noyaux un CH soit remplacé par un atome d'azote, et dans l'autre noyau, un autre CH par un atome de soufre. Nous aurons tricyclo-2.7.9.14-tétradécazothiohexène-dione.

En un mot, quelque complexe que soit le corps, on pourra toujours le nommer. Il est évident que dans la pratique courante, on pourra faire subir au nom des simplifications par exemple : au lieu de tricyclo écrire 3C. Il y a lieu de remarquer que ces noms représent *la traduction littérale de la formule* et que par conséquent, plus la formule sera complexe, plus le nom le sera également.

IV. — Extension aux cycles pontés.

On désigne sous le nom de *cycles pontés* des combinaisons polycycliques dans lesquelles un ou plusieurs atomes de carbone créent les polycycles, ces atomes formant pour ainsi dire un pont sur une *chaîne fictive cyclique* considérée comme fondamentale. Tel est le pinène, par exemple, où on peut considérer l'hexène comme fondamental et le groupe $C(CH^3)^2$ comme étant le pont.

Les atomes de carbone formant le pont seront désignés par les lettres de l'alphabet a, b, c, d. ; a indiquera qu'il n'y a qu'un seul atome de carbone formant le pont; a, b, qu'il y en a deux; a, b, c, qu'il y en a trois. Le nom fondamental indiquera le nombre des atomes de carbone des cycles. Les ponts seront indiqués avant le nom du carbure par les lettres indiquant les ponts et leur point d'attache. Le pinène devient ainsi le bicyclo-a.6.4-heptène-1-triméthyle-a.a.1. Il est évident que le nom de pinène devra être conservé ; mais que l'on arrive demain à des pinènes n'ayant plus de méthyles, ou en ayant un ou deux, on sera obligé de créer des noms nouveaux. Ceux formés avec la nomenclature proposée montreront la parenté de ces carbures. Ils deviendront bicyclo-a-4.6-heptène-1, bicyclo-a.4.6-heptène-1-méthyle-a, ayant un isomère en 1, bicyclo-a-4.6-heptène-1-diméthyle-aa ayant un isomère-a-1. Soit l'acide térésantalique, il devient tricyclo-a-1.4.2.6-heptane-diméthyle 1-a, méthyloïque-a.

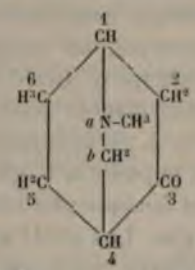
Il est à noter que le *pont est pris arbitrairement* et que par conséquent toute formule asymétrique présentera deux schémas suivant la façon dont on l'envisagera. Les noms seront les mêmes, mais la numération sera changée. Ainsi le pinène peut être considéré comme un hexène avec un pont formé par un seul atome de

carbone diméthylé ou comme un hexène triméthylé avec un pont à un seul atome de carbone simple. Dans le premier cas, le nom est bicyclo-a.4.6-heptène-1- triméthyle-a.a.1. Dans le second cas, il devient bicyclo-a.4.6-heptène-1-triméthyle-1.5.5. Pour remédier à cet inconvénient, on conviendra de prendre, en accord avec la série acyclique, pour base, la chaîne la plus longue que l'on puisse construire et, à égalité de chaîne, on prendra la chaîne la plus complexe comme pont; c'est ce qui a été fait ci-dessus.

V. — Extension aux chaines polycycliques hétérogènes.

Trois cas peuvent ici se présenter : le pont est hétérogène, la chaîne est hétérogène et le pont est carboné, le pont est hétérogène et carboné ; dans le cas où la chaine serait hétérogène et le pont aussi, on appliquerait les règles proposées pour les systèmes qui précédent.

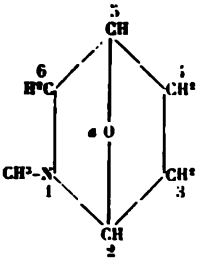
A égalité de chaine on mettra toujours les atomes hétérogènes comme pont. Soit la vieille formule de la tropinone :



on prendra pour pont -CH²-NCH³- et le nom deviendra: bicyclo-a.b.14-*octazone*-3-méthyle-a. Soit la quinone considérée comme un bi-oxyde, nous aurons bicyclo-a.b.1.4-*octodioxotriène*-1.3.5. On pourrait, pour plus de limpidité, mettre à côté des chiffres indiquant les atomes du pont, les premières lettres des atomes le constituant; la tropinone deviendrait bicyclo-aN.bC.1.4-octazone-3-méthyle-a ; la quinone serait le bicyclo-a.b.O.O.14-octodioxotriène-1.3.5. Mais cette addition n'est pas indispensable. Nous avons envisagé dans ces formules les ponts purement hétérogènes et les ponts à la fois hétérogènes et carbonés. Une seule convention d'accord avec les principes déjà posés : l'atome hétérogène aura à égalité de chaine la lettre de rang le moins élévé dans l'ordre alphabétique.

Envisageons maintenant le cas où la chaine est hétérogène et le pont aussi; d'après les principes déjà posés pour la formation des

ponts où l'on prend pour ce dernier la chaîne la plus complexe, il y aura lieu de prendre l'atome de poids le plus lourd pour faire le pont, soit le corps suivant :



il sera nommé bicyclo-a.O.2.5-heptazoxane-méthyle-1.

En résumé, quelle que soit la valeur du procédé proposé pour la nomenclature, il s'applique dans tous les cas avec un nombre extrêmement réduit de conventions et il est, comme je l'ai déjà dit, *la traduction littérale de la formule que l'on peut reconstruire très aisément avec le nom. Il peut par là dispenser d'employer la formule dans les tables.*

VI. — Extension aux fonctions dérivées de la série acyclique.

M. Valeur m'ayant suggéré l'idée que l'on pouvait étendre ces principes aux fonctions de la série acyclique, j'ai utilisé cette idée et voici ce qui en résulte.

Définition des fonctions dérivées.

On désigne sous le nom de *fonctions dérivées* celles qui réunissent plusieurs résidus carbonés par des atomes hétérogènes : oxygène, nitrogène, soufre, etc.

Règles. — 1° *Prendre pour base du nom la chaîne hétérogène la plus longue; à égalité de chaîne, on prendra la plus complexe.*

2° *Suivre les considérations de la nomenclature de Genève pour la numérotation des chaînes latérales.*

3° *On prendra pour l'oxygène doublement attaché au carbone, le suffixe : one.*

Il aurait été intéressant de trouver un autre suffixe que ce dernier qui désigne la fonction cétone et qui, ici, *la nomenclature n'étant pas fonctionnelle,* pourra représenter toute autre fonction ; mais je n'en ai pas trouvé qui me donne pleine satisfaction : *oyle* irait, mais il est résiduel et adjectif et prendrait difficilement place au point de vue grammatical à la fin d'un nom.

Chaînes oxygénées

	Nomenclature de Genève	N. Nomenclature tables
$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CH^2}-\underset{3}{O}-\underset{4}{CH^2}-\underset{5}{CH^3}$....	Ethane-oxy-éthane	Pentoxane-3
$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{O}-\underset{3}{CH^2}-\underset{4}{CH^2}-\underset{5}{CH^3}$....	Propane-oxy-méthane	Pentoxane-2
$\underset{4}{CH^3}-\underset{3}{CH}(\underset{CH^3}{)}-\underset{2}{O}-\underset{1}{CH^3}$	méthyl-2-éthane-oxy-méthane	Tétroxane-2-méthyle-3
$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CH^2}-\underset{3}{O}-\underset{4}{CH^2}-\underset{5}{CH^2}-\underset{6}{O}-\underset{7}{CH^2}-\underset{8}{CH^2}-\underset{9}{CH^3}$.....		Nonodioxane-3.6

Anhydrides d'acides

	Nomenclature de Genève	N. Nomenclature tables
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CO}-\overset{3}{O}-\overset{4}{CO}-\overset{5}{CH^2}-\overset{6}{CH^3}$.	Propane-éthanoïde	Hexoxane-3-dione-2.4
$\overset{8}{CH^3}-\overset{7}{CH}(\overset{6}{)}-\overset{5}{CH^2}-\overset{4}{CO}-\overset{3}{O}-\overset{2}{CO}-\overset{1}{CH}(\overset{1'}{)}-CH^3$ CH^3 CH^3	Méthyl-2-butane-méthyl-2'-propanoïde-1.1'	Octoxane-4-dione-3.5-diméthyle-2.7

Ici la nouvelle nomenclature a pour avantage de faire disparaître le 1', 2', pouvant être gênants dans la composition. Ces chiffres reparaîtraient, du reste, si les chaînes carbonées latérales étaient plus longues.

Éthers

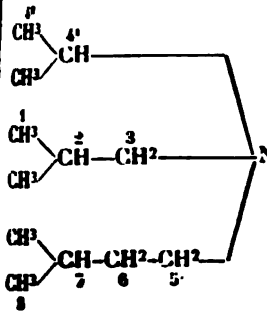
	Nomenclature de Genève (Propositions)	N. Nomenclature tables
$\overset{8}{CH^3}-\overset{7}{CO}-\overset{6}{O}-\overset{5}{CH^2}$ ..... $\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CO}-\underset{3}{O}-\underset{4}{CH^2}$	Diéthanoyl-oxy-1.2-éthane (Diacétine du glycol)	Octodioxone-3.6-dione-2.7
$\overset{6^2}{CH^3}-\overset{5^2}{CO}-\overset{4^2}{O}-\overset{5}{CH}-\overset{4}{CO}-\overset{3}{O}-\overset{2}{CH^2}-\overset{1}{CH^3}$ $\overset{6^2}{CH^3}-\overset{5^2}{CO}-\overset{4^2}{O}-\underset{6}{CH}-\underset{7}{CO}-\underset{8}{O}-\underset{9}{CH^2}-\underset{10}{CH^3}$	Diéthanoyl-oxy-2.3 butane-dioyl-oxy-bis-éthane (Diacétyltartrate d'éthyle)	Décadioxone-3.8-dione-4.7-bis-éthylox-$5^1.6^1$-one-$5^2.6^2$ ou bis-trioxe-$5^1.6^1$-one $5^2.6^2$
$CH^2OH(CHOH)^3-CH^2$ $CH^2OH(CHOH)^4-CH^2$ $>O$. Ether oxyde d'une mannite et d'une pentite	Pentane-tétrol-oxy-hexane-pentol	Dodécoxane-5-nonol

Imines

	Nomenclature de Genève	N. Nomenclature tables
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{N}-\overset{4}{CH^2}-\overset{5}{CH^3}$ ...	Éthylimino-éthane	3-Pentazène-2
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{N}-\overset{4}{CH^2}-\overset{5}{O}-\overset{6}{CH^2}-\overset{7}{CH^3}$.	Éthane-oxy-méthylimino-éthane	3-Heptazox-5-ène-2

Amines

	Nomenclature de Genève	N. Nomenclature tables
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CH^2}-\overset{3}{NH}-\overset{4}{CH^2}-\overset{5}{CH^3}$	Diéthylamine	Pentazane-3
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CH^2}-\overset{3}{N}(CH^2-CH^3)-\overset{4}{CH^2}-\overset{5}{CH^2}-\overset{6}{CH^3}$ ..	Diéthylpropylamine	Hexazane-3-éthyle-3



	Métho-2-butyl-métho-2'-propyl-métho-2''-éthylamine	Octozane-4-diméthyl-2.7-métho-4¹-éthyle

Amides

	Nomenclature de Genève	N. Nomenclature tables
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CO}-\overset{3}{NH}-\overset{4}{CO}-\overset{5}{CH^2}-\overset{6}{CH^3}$ ..	Éthane-propanamide	Hexazane-3-dione-2.4

Peroxydes, sulfures, persulfures, sulfinones, sulfones

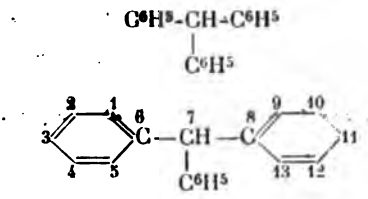
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CH^2}-\overset{3}{O}-\overset{4}{O}-\overset{5}{CH^2}-\overset{6}{CH^2}-\overset{7}{CH^3}$.....	Heptadioxane-3.4
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CH^2}-\overset{3}{S}-\overset{4}{CH^2}-\overset{5}{CH^2}-\overset{6}{CH^3}$	Hexathiane-3
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CH^2}-\overset{3}{S}-\overset{4}{S}-\overset{5}{CH^2}-\overset{6}{CH^2}-\overset{7}{CH^3}$.....	Heptadithiane-3.4
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CH^2}-\overset{3}{S}(=O)-\overset{4}{CH^2}-\overset{5}{CH^2}-\overset{6}{CH^3}$	Hexathione-3
$\overset{1}{CH^3}-\overset{2}{CH^2}-\overset{3}{SO^2}-\overset{4}{C}(CH^3)(CH^3)-\overset{5}{SO^2}-\overset{6}{CH^2}-\overset{7}{CH^3}$.....	Heptadisulfone-3.5-diméthyle-4.4

Sulfonal

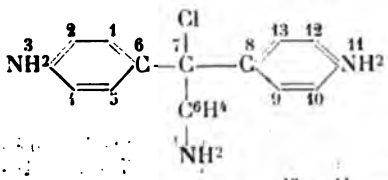
VII. — Extension aux chaînes mixtes acycliques et cycliques.

On prendra pour base les chaînes cycliques les plus complexes et on considérera les résidus fixés sur ces chaînes cycliques comme chaînes latérales.

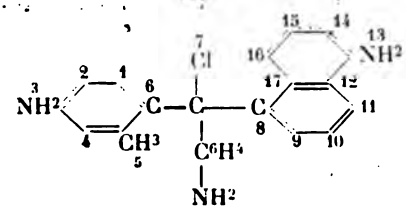
Soit le triphénylméthane :



(1) Ce sera le bicyclo-1.6-8.13-tridéca-hexène-2.4.6.8.10.12-cyclohexatriène-7.7[1.3.5]



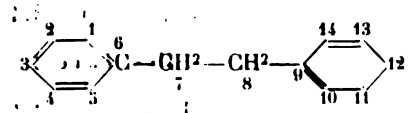
Bicyclo-1.6-8.13-tridéca-hexène-2.4.6.8.10.12-diamino-3.11-cyclohexa-7-triène-7[1.3.5]-amino-7[4]-chloré-7



Tricyclo-1.6-8.17-12.17-heptadéca-octène-2.4.6.10.(12.17).13.15-diamino-3.13-méthyle-5-cyclohexa-7-triène-7[1.3.5]-amino-7[4]-chloré-7

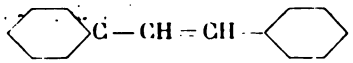
Les chaînes saturées d'hydrogène donneraient : tricyclo-1.6-8.17-12.17-heptadéca-diamino-1.13-méthyle-5-cyclohexa-7-amino-7-chloré-7.

Soient quelques dérivés du diphényléthane :



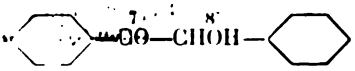
Diphényléthane

Bicyclo-1.6-9.14-tétradéca-hexène-2.4.6.9.11.13



Stilbène

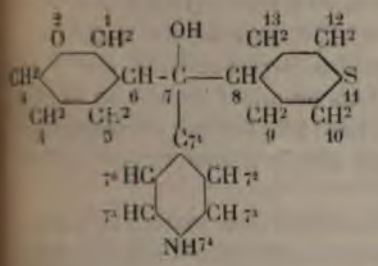
Bicyclo-1.6-9.14-tétradéca-heptène-2.4.6.9.11.13



Benzoïne

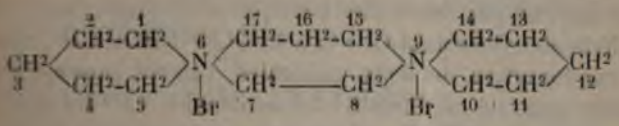
Bicyclo-1.6-9.14-tétradéca hexène-2.4.6.9.11.13 one-7-ol-8

Ce sont là pour la plupart des noms très complexes qui sont compris beaucoup plus facilement en utilisant les noms des résidus, phényles, naphtyles, etc. Mais si nous imaginons des chaînes hétérogènes au lieu de chacun de ces résidus, la nomenclature actuelle sera à peu près impuissante ; par exemple, comment nommer le corps :



Bicyclo-1.6-8.13-TRIDÉCA-OXO-2-thio-11-ol-7-cyclo-7¹-7⁶-HÉXAZ-ane 7⁴

Soit le corps suivant préparé récemment par Aschan (*Z. physik. Chem.*, t. **46**, p. 293, 1903) et nommé par lui éthylène-triméthylène-dipipéridinium bromure.



Ce sera le tricyclo-1.6-6.17-9.14.15-HEPTADÉCA-diazonium-6.9 dibromé-6.9.

En résumé. — *La nomenclature proposée est la traduction littérale de la formule, elle permet la reconstitution de celle-ci et peut par là dispenser de l'emploi de cette formule dans les tables.* Ne remplirait-elle que ce but, je crois qu'elle aurait son utilité.

Abréviations. — On peut, pour les tables, faire subir aux noms de la nomenclature trois sortes d'abréviations :

1° Au lieu de cyclo, bicyclo, tricyclo, etc., mettre C, 2C, 3C, etc.;

2° Au lieu d'employer les nombres grecs écrits complètement, employer des chiffres en caractères gras;

3° Pour les atomes hétérogènes, au lieu d'employer azo, oxo, thio, etc., mettre les premières lettres ou symboles de ces composés N. O. S., etc.; soit le perhydrure du naphtol α : il deviendrait en employant ces abréviations : 2C-1.6-**10**-anol-2 ; soit le tétrahydrure du naphtol-β hydrogéné dans la chaîne non phénolique : il devient : 2C-1.6-**10**-triène-2.4.6-ol-3 ; soit l'hexoxane-1, il devient *C-1.6, 6, O.1-ane.*

N° 34. — Action de la potasse caustique sur les alcools secondaires ; par M. Marcel GUERBET.

(9.2.1912)

Dans une note, parue récemment au *Bulletin* (1), j'ai montré que les alcools primaires, chauffés vers 230° avec la potasse caustique, donnent toujours naissance aux acides correspondants, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène. Avec les premiers termes de la série, il se produit simultanément le carbure éthylénique correspondant; mais, à partir du terme en C^7, les alcools primaires sont intégralement transformés en acides.

Dans les mêmes conditions, les alcools secondaires se comportent tout autrement. Si une petite partie de l'alcool mis en réaction est oxydée par la potasse caustique et donne naissance à des acides, avec dégagement d'hydrogène, la plus grande partie se transforme en alcools deux et trois fois plus condensés.

Par exemple, avec l'alcool isopropylique CH^3-CHOH-CH^3, on obtient ainsi un peu des acides acétique et formique, mais surtout le méthylisobutylcarbinol CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CHOH-CH^3, résultant de la condensation de deux molécules d'alcool isopropylique et une petite quantité de diméthyl-2.4-heptanol-6 $(CH^3)^2$=CH-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CHOH-CH^3, formé par la condensation de trois molécules du même alcool.

Cette réaction de condensation, qui est de beaucoup la plus importante, s'explique de la manière suivante. Dans une première phase, l'alcool isopropylique s'unissant à la potasse caustique donne le dérivé potassé de cet alcool avec départ d'une molécule d'eau :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^3 + KOH = CH^3\text{-}CHOK\text{-}CH^3 + H^2O$$

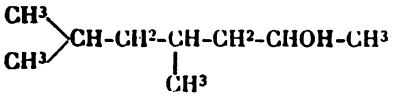
Dans une seconde phase, ce dérivé potassé réagit sur l'alcool isopropylique en produisant, comme je l'ai montré antérieurement (1), le méthylisobutylcarbinol :

$$CH^3\text{-}CHOK\text{-}CH^3 + CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^3$$
$$= CH^3\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3 + KOH$$

Enfin, le dérivé sodé de ce dernier alcool, se condense de même

(1) *C. R.*, t. 149, p. 129; 1909. *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 11, p. 164; 1912.

avec une troisième molécule d'alcool isopropylique et donne le diméthyl-2.4-heptanol-6 :



Quant à la réaction la moins importante, la production d'une petite quantité des acides acétique et formique, elle consiste dans l'oxydation de l'alcool isopropylique par la potasse caustique avec ission de sa molécule. Cette réaction est en tout semblable, ur cet alcool, à celle que donnent avec lui les autres oxydants ; ais il n'en est pas de même pour les alcools plus élevés. Par emple, l'alcool butylique secondaire ou l'alcool caprylique ne nent pas, sous l'action de la potasse, les mêmes acides que rmit leur oxydation par le mélange chromique. Tandis que ce ctif transforme l'alcool butylique secondaire CH^3-CH^2-CHOH-CH^3 quement en acide acétique, et l'alcool caprylique CH^3-$(CH^2)^5$-OH-CH^3 en acides acétique et caproïque CH^3-$(CH^2)^4$-CO^2H, la asse donne avec le premier de ces alcools les acides formique ropionique et, avec le second, les acides formique et œnanthy- e CH^3-$(CH^2)^5$-CO^2H.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

es expériences ont porté sur les alcools isopropylique, buty- e secondaire et caprylique.

lcool isopropylique. — L'alcool isopropylique employé pro- nit de l'hydrogénation de l'acétone. Il avait été desséché par r distillations successives sur la baryte anhydre et bouillait à 3°.

n a fait une série de tubes scellés, contenant chacun 10 gr. de alcool et 10 gr. de potasse caustique préalablement privée u par fusion, puis pulvérisée, et l'on a chauffé 16 heures à 200- . Quand on dépasse la température de 220°, les tubes éclatent lliblement.

l'ouverture des tubes, on a constaté une assez forte pression à un gaz formé d'hydrogène mélangé de 1,3 0/0 de son volume carbure éthylénique absorbable par le brome, comme le tre l'analyse :

	cc
Gaz	15,0
Après l'action du brome	14,8
	0,2

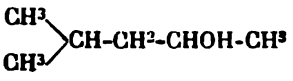
	cc
Gaz dépourvu du carbure éthylénique.....	8,2
Oxygène.....	10,1
Après détonation.....	6,0
Après l'action de la potasse.....	6,0
Hydrogène.....	8,2

Le contenu des tubes, traité par l'eau, fournit un liquide séparé en deux couches: une couche huileuse jaune contenant les alcools, qui surnage et que l'on sépare par décantation, et une couche aqueuse très alcaline, que l'on additionne d'abord d'acide sulfurique et que l'on achève de saturer par un courant d'acide carbonique. Il se sépare une petite quantité des alcools et il se forme un précipité de silice et de silicates provenant de l'attaque du verre des tubes scellés par la potasse ; on le sépare, on le lave à l'eau et à l'éther et l'on joint la solution éthérée à la couche huileuse déjà séparée. La solution aqueuse est alors distillée jusqu'à entraîner la totalité des alcools qu'elle renferme ; on ajoute du carbonate de potasse au distillat, on décante les alcools qui viennent surnager et on les joint à la couche huileuse.

La solution aqueuse est alors traitée pour en extraire les acides formés dans la réaction de la potasse sur l'alcool isopropylique. Pour cela, on l'acidule par l'acide sulfurique et on la distille, d'abord seule, puis dans un courant de vapeur d'eau, tant que le liquide qui passe rougit le tournesol. La liqueur distillée possède un peu l'odeur de l'acide valérianique ; saturée par le carbonate de baryte et additionnée de perchlorure de fer, elle se colore en rouge à froid et donne un précipité ocreux à l'ébullition. Traitée par le nitrate d'argent, elle donne à chaud un précipité noir d'argent métallique. Elle renferme donc de l'acide formique. Pour rechercher l'acide acétique, j'ai détruit l'acide formique en faisant bouillir la liqueur avec un excès du mélange suivant: bichromate de potasse 2gr,40, eau 20 gr., acide sulfurique 6 cc. Puis, j'ai entraîné dans un courant de vapeur d'eau la totalité des acides volatils. Le distillat, saturé par le carbonate de baryte, a donné alors les réactions de l'acide acétique : coloration rouge par le perchlorure de fer à froid, précipité ocreux à l'ébullition, formation d'éther acétique par l'alcool et l'acide sulfurique.

En réagissant sur l'alcool isopropylique CH^3-CHOH-CH^3, la potasse cautique l'oxyde donc partiellement en le transformant en acides acétique et formique. Ces acides sont accompagnés d'une très petite proportion d'acide isovalérique, décelé par son odeur et

provenant de l'oxydation par la potasse d'une petite partie du méthylisobutylcarbinol :



formé comme nous allons le voir.

Les alcools, séparés de la solution aqueuse, renferment une petite quantité de leurs éthers formique et acétique. Aussi les fait-on bouillir quelques instants à reflux avec un peu de potasse, qui saponifie ces éthers. On sature ensuite la potasse par un courant d'acide carbonique, on dessèche les alcools sur le carbonate de potasse, et on les soumet à une série de distillations fractionnées. La plus grande partie est formée d'alcool isopropylique qui n'a pas réagi et qui passe à la distillation avant 90° ; ensuite, on recueille deux alcools distillant l'un à 130°-131°, l'autre à 194-195°. Le premier a pour formule $C^6H^{14}O$, comme le montre l'analyse :

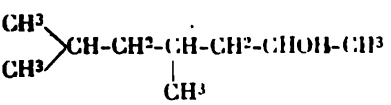
Analyse. — 0gr,2601 de matière ont donné : CO^2, 0gr,6784 ; H^2O, 0gr,3146. — Soit en centièmes, trouvé : C 0/0, 70.60 ; H, 13.44. — Calculé pour $C^6H^{14}O$: C 0/0, 70.58 ; H, 13,72.

Cet alcool est identique au méthylisobutylcarbinol, dont j'ai déjà observé la formation dans l'action de l'alcool isopropylique sur son dérivé sodé. En effet, il a la même densité que cet alcool, 0,8292 à 0° ; de plus, oxydé par le mélange chromique, il m'a donné une acétone bouillant à 115-116°, dont la semicarbazone fond à 134-135° comme la semicarbazone de la méthylisobutylcétone.

Le second de ces alcools répond à la formule $C^9H^{20}O$, comme le montre l'analyse :

Analyse. — 0gr,2512 de matière ont donné : CO^2, 0gr,6844 ; H^2O, 0gr,3167. — Soit en centièmes, trouvé : C 0/0, 74.35 ; H, 14.00. — Calculé : C 0/0, 75,00 ; H, 13.88.

Sa densité à 0°, 0,8801, son point d'ébullition, 194-195°, sa composition, montrent qu'il est identique au diméthyl-2.4-heptanol-6 :



qui se forme avec le méthylisobutylcarbinol, dans l'action de l'alcool isopropylique sur son dérivé sodé.

Avec 230 gr. d'alcool isopropylique, j'ai obtenu 16 gr. de mé-

thylisobutylcarbinol, 12 gr. de diméthyl-2.4-heptanol-6, 4gr,2 d'acide acétique et 0gr,60 d'acide formique.

Alcool butylique secondaire. — L'alcool butylique secondaire, employé dans mes expériences, avait été préparé par la méthode de Grignard, dans l'action de l'aldéhyde acétique sur le bromure d'éthylmagnésium. Il avait été desséché sur la baryte caustique et distillait entièrement entre 98° et 100°.

Il a été traité par la potasse, comme il a été dit pour l'alcool isopropylique, sauf que les tubes scellés ont été chauffés à 220-230°.

A l'ouverture des tubes, on observe une assez forte pression due exclusivement à de l'hydrogène. Le produit de la réaction a été traité, comme il a été dit plus haut : avec de l'alcool butylique secondaire inaltéré et des acides provenant de son oxydation, il contenait deux alcools bouillant respectivement à 167-168° et 250-253°.

Le premier de ces alcools répond à la formule $C^8H^{18}O$ comme le montre son analyse :

Analyse. — 0gr,2564 de matière ont donné : CO^2, 0gr,6906; H^2O, 0gr,3138. — Soit en centièmes, trouvé : C 0/0, 73.45 ; H, 13.59. — Calculé : C 0/0, 73.85 ; H, 13.85.

Sa densité à 0° est 0,8500. Sa composition et ses propriétés l'identifient avec l'alcool dibutylique secondaire :

$$C^2H^5\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}C^2H^5$$

qui prend naissance, ainsi que je l'ai montré (1), dans l'action de l'alcool butylique secondaire sur son dérivé sodé.

Le second répond à la formule $C^{12}H^{26}O$:

Analyse. — 0gr,2062 de matière ont donné : CO^2, 0gr,5823 ; H^2O, 0gr,2637. — Soit en centièmes, trouvé : C 0/0, 77.01 ; H, 14.20. — Calculé : C 0/0, 77.42 ; H, 13.98.

Il a pour densité à 0° 0,9210. Ce sont là les propriétés et la composition de l'alcool tributylique secondaire :

$$C^2H^5\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{C^2H^5}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}C^2H^5$$

que j'ai isolé antérieurement des produits de la réaction de l'alcool butylique secondaire sur son dérivé sodé.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 7, p. 208 ; 1910.

En même temps que ces deux alcools, la réaction de la potasse sur l'alcool butylique sécondaire a produit des acides par oxydation et scission de sa molécule. Cette scission pouvait se faire de l'un et de l'autre côté du groupement fonctionnel et engendrer les acides formique, acétique et propionique. Pour isoler ces acides, j'ai distillé dans un courant de vapeur d'eau la solution aqueuse, séparée des alcools et acidulée par l'acide sulfurique, tant que le liquide qui distillait était acide au tournesol. Le résidu de la distillation présentait les réactions de l'acide oxalique. Le distillat, neutralisé par le carbonate de baryte, réduisait le nitrate d'argent : il renfermait donc de l'acide formique. Pour reconnaître les autres acides, j'ai détruit, dans le liquide distillé, l'acide formique en le faisant bouillir avec un excès du mélange chromique ; puis, j'ai distillé de nouveau dans un courant de vapeur d'eau la totalité des acides volatils. Le liquide distillé a fourni 1gr,692 de sel de baryte, donnant 1gr,394 de sulfate de baryte, soit 48,45 0/0 de son poids de baryum Or, l'acétate de baryte en contient 53,73 0/0 et le propionate 48,41 0/0. Pour être sûr que le sel analysé ne contenait pas d'acide acétique, j'ai distillé de nouveau, dans un courant de vapeur d'eau, le liquide provenant du dosage de la baryte ; puis, j'ai divisé le distillat en deux parties égales, j'ai saturé l'une d'elles par la potasse, j'ai ajouté l'autre et j'ai distillé, dans un courant de vapeur d'eau, la totalité des acides restés libres. La solution restée dans le ballon distillatoire a été additionnée d'un excès d'acide sulfurique et distillée de même. J'ai ainsi séparé la liqueur primitive en deux fractions que j'ai saturées par la baryte et j'ai dosé le baryum dans chacun des deux sels obtenus en les évaporant à sec :

0gr,772 du sel n° 1 ont donné 0gr,622 SO^3Ba, soit Ba 0/0..... 47.34
0gr,814 du sel n° 2 ont donné 0gr,665 SO^4Ba, soit Ba 0/0..... 48.03

Ces deux sels étaient donc tous deux du propionate de baryte.

Avec 80 gr. d'alcool butylique secondaire, il a été obtenu : 8 gr. d'alcool dibutylique secondaire, 8gr,2 d'alcool tributylique secondaire, 1gr,5 d'acide propionique, 0gr,72 d'acide formique et un peu d'acide oxalique provenant de l'oxydation d'une partie de l'acide formique par la potasse.

Alcool caprylique. — L'alcool caprylique employé avait été purifié par la méthode de Bouis, et ne contenait plus d'alcool heptylique. Il passait entièrement à la distillation entre 179° et 180°. L'alcool caprylique (260 gr.) a été chauffé, avec la moitié de son poids de potasse caustique, dans un ballon de cuivre muni d'un

tube de verre faisant l'office de réfrigérant à reflux. Au début, le mélange a été fortement agité pour faciliter la dissolution de la potasse. La température s'est rapidement élevée à 220°; elle a été maintenue durant huit heures. Au cours du chauffage, j'ai observé la formation d'une petite quantité d'eau (3gr,10), que j'ai laissé distiller. Pendant tout le temps, il s'est dégagé un gaz qui, soumis à l'analyse, s'est montré formé exclusivement d'hydrogène.

	cc
Gaz	8,4
Oxygène	11,3
Après détonation	6,7
Après l'action de la potasse	6,7
Hydrogène	8,4

Le dégagement gazeux était extrêmement lent après 8 heures de chauffe.

Le produit de la réaction a été repris par l'eau ; on a obtenu une solution aqueuse surmontée d'une couche huileuse, qui a été décantée. Cette couche huileuse renfermait les alcools avec un peu de leurs éthers ; aussi a-t-elle été chauffée à reflux avec un peu de potasse pour saponifier ces éthers. On a repris de nouveau par l'eau, on a lavé les alcools à deux reprises avec de l'eau tiède pour enlever les sels, puis on a traité par un courant de gaz carbonique, qui a transformé en carbonate la potasse restée en dissolution ; enfin, après avoir desséché les alcools sur le carbonate de potasse, on les a soumis à une série de distillations fractionnées sous pression réduite.

On a obtenu ainsi 125 gr. d'alcool caprylique et 59 gr. d'un alcool bouillant à 180° sous 18 mm. de pression, de densité 0,8351 à 15°, que ces propriétés identifient avec l'alcool dicaprylique :

$$CH^3\text{-}(CH^2)^5\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}(CH^2)^5\text{-}CH^3$$

que j'ai obtenu antérieurement (1) par l'action de l'alcool caprylique sur son dérivé sodé.

Dans cette dernière réaction, j'avais obtenu aussi l'alcool tricaprylique $C^{24}H^{50}O$. Bien que je n'aie pas cherché à isoler cet alcool des produits de la réaction, il n'est pas douteux qu'il existait dans les fractions passant à la distillation vers 250° sous 18 mm. de pression.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 7, p. 628; 1910. — *C. R.*, 18 mars 1911.

La solution aqueuse, renfermant les acides formés dans l'oxydation de l'alcool caprylique par la potasse, a été additionnée d'acide sulfurique, de manière qu'elle restât légèrement alcaline. Il s'est déposé du sulfate de potasse, que l'on a séparé par essorage, et l'on a concentré la liqueur en séparant de même le sulfate de potasse qui cristallisait par refroidissement. Enfin, la liqueur concentrée a été acidulée par l'acide sulfurique ; les acides huileux ont été décantés (il y en avait 8gr,5) et les acides solubles dans l'eau ont été entraînés en totalité dans un courant de vapeur d'eau.

Le résidu de la distillation présentait les réactions de l'acide oxalique.

Les acides huileux, desséchés sur le sulfate de soude anhydre, ont donné 4 gr. d'un acide distillant de 222° à 224° ; le reste des acides distillait à une température beaucoup plus élevée. Je n'ai pas cherché à les isoler : ils sont formés sans doute, en grande partie, de l'acide provenant de l'oxydation de l'alcool dicaprylique par la potasse.

L'acide distillant à 222-224° est de l'acide œnanthylique, comme le montre l'analyse de son sel de baryte.

Analyse. — 0gr,300 du sel de baryte ont donné : SO^4Ba, 0gr,1715. — Soit en centièmes, trouvé : Ba 0/0, 34.76. — Calculé pour $(C^7H^{13}O^2)^2Ba$: Ba 0/0,34.69.

La solution aqueuse, contenant les acides solubles, a été épuisée par l'éther pour enlever la totalité de l'acide œnanthylique qu'elle renfermait en petite quantité, l'éther a été chassé à l'ébullition, puis la solution a été saturée par la baryte. Elle donne alors les réactions de l'acide formique : coloration rouge à froid par le perchlorure de fer, réduction du nitrate d'argent à l'ébullition. Le dosage du baryum dans le sel de baryte montre que ce sel est bien du formiate.

Analyse. — 0gr,2678 du sel ont donné : SO^4Ba, 0gr,2721. — Soit en centièmes, trouvé : Ba 0/0 59 74. — Calculé pour $(H.CO^2)^2Ba$: Ba 0/0, 60.35.

La saturation de l'acide ayant été faite avec de l'eau de baryte titrée, on a pu constater la présence de 0gr,22 d'acide formique. Une partie de l'acide formique, provenant de l'oxydation de l'alcool caprylique par la potasse, a été transformée à son tour par ce réactif en acide oxalique.

En résumé, l'alcool caprylique :

$$CH^3\text{-}(CH^2)^5\text{-}CHOH\text{-}CH^3$$

chauffé à 220° avec la potasse caustique, se comporte donc comme le font les alcools isopropylique et butylique secondaire. La plus

grande partie double et triple sa molécule en donnant les alcools dicaprylique et tricaprylique et une petite partie seulement se dédouble par oxydation en acides œnanthylique $CH^3-(CH^2)^5-CO^2H$ et formique.

N° 35. — Sur les combinaisons moléculaires des amines aromatiques avec les dérivés nitrés ; par M. D. E. TSAKALOTOS (1).

(3.2.1911)

Ostromisslensky (2) dans une note récemment publiée a conclu, d'après les mesures spectrophotométriques dans le système aniline + nitrobenzène, à l'existence d'une combinaison moléculaire de la formule $C^6H^5.NH^2,C^6H^5.NO^2$.

L'étude de la courbe de fusion des mélanges d'aniline et de nitrobenzène, faite par Kremann (3), a démontré que cette courbe est normale à un eutectique, d'où la conclusion que des combinaisons moléculaires ne se forment pas entre ces deux corps.

Dans des recherches antérieures (4) sur les systèmes formés, d'une part par des acides gras et de l'autre par l'eau, nous avons conclu à l'existence, dans l'état liquide, des combinaisons moléculaires, telles que $RCOOH,H^2O$. Ces combinaisons moléculaires n'existent pas à l'état solide, mais elles se dissocient en leurs parties constitutives.

Par conséquent, l'étude des courbes de fusion n'est pas, dans tous les cas, suffisante pour montrer les forces mutuelles qui s'exercent entre les parties constitutives d'un système binaire. Pour la combinaison moléculaire aniline + nitrobenzène, on pourrait aussi admettre que cette combinaison n'existe que dans la phase liquide. Comme la détermination de coefficients de viscosité et de densité constitue une méthode de recherche des combinaisons moléculaires à l'état liquide, nous l'avons aussi appliquée au système binaire aniline + nitrobenzène.

L'aniline et le nitrobenzène (provenance Schuchardt) ont été purifiés par plusieurs distillations. Lors du mélange de ces deux corps, il se produit une coloration rouge orangée. On peut facilement reconnaître le mélange constitué d'une mol. d'aniline et d'une mol. de nitrobenzène par sa coloration plus intense. Dans les deux pre-

(1) Les déterminations mentionnées dans la note présente ont été effectuées en collaboration avec mon assistant M. E. Sakellarios.

(2) Ostromisslensky, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 268.

(3) Kremann, *Sitzungsberichte der W. Academie*, 1904, t. **113**, p. 880.

(4) Tsakalotos, *C. R.*, 15 juin 1908.

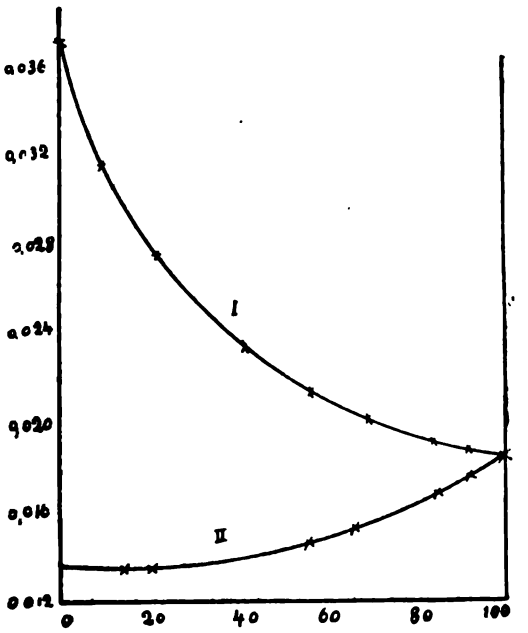
ères colonnes du tableau suivant sont inscrites les concentra-ns 0/0 des deux constituants du système, la troisième contient temps d'écoulement en secondes, la quatrième les densités et cinquième les coefficients de viscosité calculés par la formule =K. d. t. en dynes par cm², K étant la constante du viscosimètre.

TABLEAU I.

Viscosité et densité du système aniline + nitrobenzène à 25°.

K = 0,0002530.

$C^6H^5O^2$ 0/0.	$C^6H^5NH^2$ 0/0.	t_{25}.	d_4^{25}.	η_{25}.
0	100	144,5	1,018	0,03722
12.16	87.84	120,8	1,035	0,03163
22.69	77.31	102,5	1,057	0,02741
40.00	60 00	85,2	1,080	0,02328
56.02	43.98	74,2	1,109	0,02082
68.78	31.22	68,0	1,133	0,01949
83.53	16.47	64,2	1,163	0,01889
91.71	8.29	61,5	1,180	0,01836
100	0	60,4	1,199	0,01832



Concentrations 0 0 en nitrobenzène.

Fig. 1.

Ces mesures (1) démontrent que la courbe des coefficients de viscosité est une *courbe normale* (*fig.* 1, courbe I) telle que les courbes de viscosité des systèmes binaires dont les constituants ne se combinent pas entre eux ; de même celle des densités est une droite. On peut en conclure que la combinaison moléculaire décelée par la méthode spectrophotométrique est, *même à l'état liquide*, presque complètement dissociée en ses constituants.

Lors du mélange de la *diméthylaniline* avec le nitrobenzène, il se produit une coloration rouge orangé *beaucoup plus intense* que celle du cas précédent. Nous avons aussi appliqué la méthode des coefficients de viscosité et de densité dans le but de déceler la combinaison moléculaire formée entre la diméthylaniline et le nitrobenzène.

La diméthylaniline (Kahlbaum) a été purifiée par distillation. Les résultats de nos déterminations sont inscrits dans le tableau suivant :

TABLEAU II.

Viscosité et densité du système diméthylaniline + nitrobenzène à 25°.

K = 0,0002530.

$C^6H^5NO^2$ 0/0.	$C^6H^5N(CH^3)^2$ 0/0.	$t_{25°}$	$d_4^{25°}$	$\eta_{25°}$
0	100	56,2	0,9542	0,01357
12.39	87.61	54,0	0,9785	0,01337
20.63	79.37	53,5	1,001	0,01355
56.28	43.72	54,8	1,073	0,01488
65.12	34.88	56,0	1,104	0,01565
83.25	16.75	58,8	1,144	0,01702
91.68	8.32	59,2	1,179	0,01766
100	0	60,4	1,199	0,01832

La courbe de coefficients de viscosité de ce système est aussi une *courbe normale* (*fig.* 1, courbe II) ainsi que celle des densités. De ces mesures, on peut conclure que la combinaison moléculaire formée par la diméthylaniline et le nitrobenzène, de l'existence de laquelle nous fait présumer l'intense coloration rouge orangé qui se produit lors du mélange de ces deux corps, est de même presque complètement dissociée.

Un autre exemple de formation d'un mélange intensivement coloré en rouge orangé, nous est fourni par le système formé par

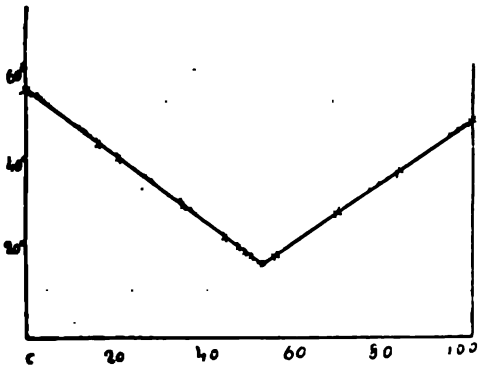
(1) Ces mesures, à d'autres températures, ont également fait l'objet de déterminations de la part de M. Kremann (*Sitzungsberichte der W. Akademie*, 1907, t. **116**, p. 56). Ces recherches nous avaient échappé.

mononitronaphtalène et l'*α-naphtylamine*. Les deux produits (provenance Schuchardt) étaient purifiés par cristallisation. Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un thermomètre à mercure dont les indications ont été soigneusement vérifiées. Dans les deux premières colonnes du tableau suivant sont inscrites les concentrations en molécules de deux constituants pour cent molécules du mélange et dans la troisième les points de fusion, dont la détermination, afin d'éviter autant que possible les erreurs, a été répétée deux ou trois fois avec des mélanges récemment préparés.

TABLEAU III.

Points de fusion du système α-mononitronaphtalène + α-naphtylamine.

$C^{10}H^7NH^2$ 0/0 en moléc.	$C^{10}H^7NO^2$ 0/0 en moléc.	Points de fusion.
0	100	56°0
17.2	82.8	43,7
21.9	78.1	42,0
37.3	62.7	31,0
46.1	53.9	23,7
46.9	53.1	21,6
48.8	51.2	20,5
50.1	49.9	19,4
51.2	48,8	17,5
52.0	48.0	16,1
54.3	45.7	17,1
70.7	29.3	26,2
83.5	16.5	35,5
100	0	48,2



Concentrations moléculaires 0/0 en naphtylamine.

Fig. 2.

La courbe ci-dessus (*fig.* 2), tracée au moyen de ces donnée montre que ce système ne donne pas lieu à la formation de com binaisons moléculaires stables à l'état solide. Il n'existe qu'u eutectique correspondant à la concentration moléculaire α-nitr naphtalène 48,0 0/0 et α-naphtylamine 52,0 0/0 et au point d fusion 16°1.

L'ensemble des mesures effectuées jusqu'aujourd'hui sur l corps ci-dessus mentionnés démontre que la coloration rou orangé remarquée lors du mélange des amines aromatiqu (aniline, monométhylaniline, diméthylaniline, α-naphtylamine) des composés nitrés (nitrobenzène, α-mononitronaptaline) est pr bablement due à la formation des combinaisons moléculaire mais que ces combinaisons sont complètement dissociées à l'ét solide (courbes de fusion) et même en très grande partie à l'ét liquide (courbe de viscosité et de densité). Les seuls faits, q démontrent comme probable l'existence de ces combinaisons *tr instables*, sont la coloration intense produite pendant le mélan de ces corps, dont le maximum correspond à la concentrati 1 mol.: 1 mol., et l'analogie avec les dérivés polynitrés, car Kr mann (1) a démontré que les dérivés dinitrés forment avec l amines des combinaisons assez stables et les dérivés trinitrés d combinaisons encore plus stables.

(Athènes, Laboratoire de Chimie de l'Université.)

N° 36. — Dérivés halogénés des oxydes de crésyle; par MM. A. MAILHE et M. MURAT.

(9.2.1912)

La préparation des oxydes de crésyle, à partir des crésols, fait très aisément en appliquant la méthode de Sabatier Mailhe (2). En dirigeant les phénols sur la thorine à une temp rature convenable, l'on obtient la réaction suivante :

$$2C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases} = H^2O + C^6H^3\begin{cases}CH^3\\O\text{-}C^6H^3\text{-}CH^3\end{cases}$$

Les dérivés monohalogénés et dihalogénés de ces oxydes so encore très mal connus. Jusque dans ces dernières années, on

(1) Kremann, *loc. cit.*, 1904, t. **113**, p. 39.
(2) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, t. **151**, p. 492 ; 1910.

connaissait aucun dérivé. En 1911, Cook (1) a préparé le dérivé dibromé de l'oxyde de métacrésyle, obtenu en distillant le métacrésylate d'aluminium, et le dérivé dibromé de l'oxyde de paracrésyle, préparé également avec le sel d'aluminium du crésol.

Il nous a paru intéressant de faire cette étude d'une manière complète et nous avons préparé les dérivés mono et dihalogénés des trois oxydes de crésyle.

1° *Dérivés chlorés de l'oxyde d'orthocrésyle.*

L'oxyde d'orthocrésyle préparé sur la thorine à partir de l'orthocrésol, traité en solution dans le tétrachlorure de carbone, en présence d'iode, par un courant de chlore, a donné lieu à un abondant dégagement de gaz chlorhydrique. Après lavage à la soude et séparation du solvant (CCl^4), le liquide est distillé sous pression réduite. Nous en avons séparé trois portions. Chacune d'elles a été ensuite rectifiée de nouveau à la pression ordinaire. Elles ont distillé : l'une de 275 à 295° ; la seconde de 295 à 320° ; la troisième de 320 à 340°. La première distillation a pour but d'éviter la décomposition des produits polychlorés qui se forment toujours en petite quantité.

La première partie (275-295°) est constituée par de l'oxyde d'orthocrésyle non transformé mélangé d'une certaine quantité de produit chloré.

La seconde partie (295-320°), a été soumise à une distillation fractionnée minutieuse. Elle a fourni une très forte proportion d'un produit bouillant de 308 à 310° ; les fractions qui précèdent et qui suivent sont en quantité très faible, et à peu près égales. On n'a donc affaire qu'à un produit unique. Les constantes de ce produit et l'analyse ont fourni les résultats suivants :

$D_{20} = 1,1741$; $n_D = 1,590$; R_D mesuré, 65.7 ; R_D calculé, 66.5 pour le dérivé monochloré.

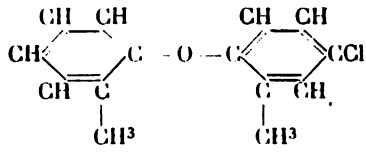
Analyse. — Prise d'essai, 0gr,858 ; Cl trouvé, 0gr,128. — Cl 0/0 : trouvé 14.9 ; calculé, 15.2 pour le dérivé monochloré.

Ces résultats montrent que le liquide, bouillant à 308-310°, est l'*oxyde d'orthocrésyle monochloré.*

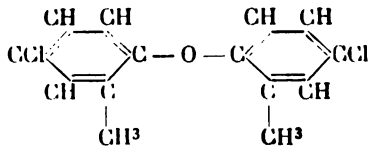
Sa constitution dérive nécessairement de toutes les analogies connues. On sait, par exemple, que dans les orthocrésols, le chlore, le brome, les résidus SO^3H, NO^2, se placent en position

(1) Cook, *American chem. Soc.*, t. 32, p. 1285 ; 1910 ; t. 33, p. 254 ; 1911.

para par rapport à l'oxhydrile, c'est-à-dire en position 5 ; OH étant en 2. D'après cela, la formule du dérivé monochloré, sera :



La troisième partie, qui distille de 320 à 340°, a permis d'isoler un composé liquide qui bout à 338-330° à la pression ordinaire. C'est l'oxyde d'orthocrésyle dichloré symétrique :



Ses constantes sont :

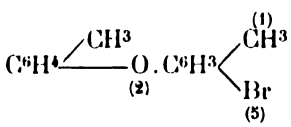
$D_0 = 1,2980$; $n_D = 1,611$: d'où R_D mesuré, 71.3 ; R_D calculé, 70.6.

Analyse. — Prise d'essai, 1gr,210; Cl trouvé, 0gr,313. — Cl 0/0 : trouvé, 25,8; calculé, 26.5.

2° *Dérivés bromés de l'oxyde d'orthocrésyle.*

La bromuration de l'oxyde d'orthocrésyle n'a pas donné de composé nettement défini à Cook. Lorsqu'on fait agir le brome sur la solution sulfocarbonique de ce corps, en présence d'un peu d'iode, on obtient un abondant dégagement d'acide bromhydrique. Après le traitement habituel par la soude, et séparation dans le vide de diverses fractions, nous avons obtenu :

1° Un liquide visqueux, bouillant à la pression ordinaire à 323-325°. C'est le dérivé monobromé de l'oxyde d'orthocrésyle,

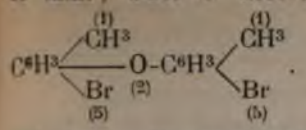


$D_0 = 1,4090$; $n_D = 1,613$; R_D mesuré, 68.1 ; R_D calculé, 68.8.

Analyse. — Prise d'essai, 1gr,517 ; Br trouvé, 0gr,429. — Br 0/0 : trouvé, 28.2; calculé, 28.8.

2° Un liquide, qui ne peut pas être distillé à la pression ordinaire sans décomposition notable. Il bout à 250° sous

15 mm. ; c'est le dérivé *dibromé de l'oxyde d'orthocrésyle*

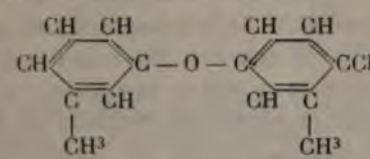


Analyse. — Prise d'essai, 0gr,391 ; Br trouvé, 0,439. — Br 0/0 : trouvé, 44.2; calculé, 44.9.

3° *Dérivés chlorés de l'oxyde de métacrésyle.*

L'oxyde de métacrésyle, obtenu très aisément à partir du métacrésol sur la thorine, a été soumis à l'action du chlore dans les mêmes conditions que le dérivé ortho. Il a fourni après les mêmes traitements et une série de distillation fractionnées :

1° *L'oxyde de métacrésyle monochloré*, bouillant à 312° à la pression ordinaire. Comme dans le cas de l'oxyde de phényle et de l'oxyde d'orthocrésyle, il n'y a qu'un seul dérivé. D'après les analogies de substitution avec le métacrésol, nous pensons que le chlore s'est placé encore en para par rapport à l'oxygène, et dans la position 6. Sa constitution serait donc :



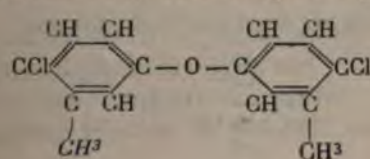
Sa densité et son pouvoir réfringent sont :

$D_{15} = 1,1630$; $n_D = 1,588$; R_D mesuré, 67.3 ; R_D calculé, 66.5.
Analyses. — Prise d'essai, 1gr,080; Cl trouvé, 0gr,157. — Cl 0/0 : trouvé, 14.5 ; calculé, 15.2.

2° *L'oxyde de métacrésyle dichloré*, liquide très visqueux, bouillant à 336-338°.

$D_{15} = 1,2882$; $n_D = 1,606$; R_D mesuré, 71.4 ; R_D calculé, 70.6.
Analyse. — Prise d'essai, 2gr,212 ; Cl trouvé, 0gr,578. — Cl 0/0 : trouvé, 26.0 ; calculé, 26.5.

Par raison de symétrie, ce dérivé possède son second atome de chlore dans le deuxième noyau benzénique et a pour constitution :

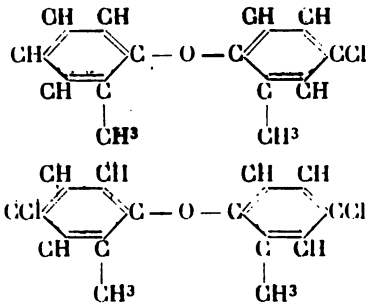


Ce dérivé dichloré est encore unique.

$D_{90} = 1,2980$; $n_D = 1,611$; R_D mesuré, 71.3 ; R_D calculé, 70.6.

Analyse. — Prise d'essai, 1gr,210 ; Cl trouvé, 0,313. — Cl 0/0 : trouvé, 25.8, calculé, 26.5.

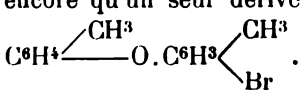
Toutes les analogies montrent que dans chaque noyau le chlore s'est placé en position para par rapport à chaque atome d'oxygène, et que la constitution de ces corps répond aux formules :



4° *Dérivés bromés de l'oxyde de métacrésyle.*

La bromuration, conduite de la même manière que dans les cas précédents, a conduit à une bouillie cristalline. Celle-ci a été soumise à la filtration pour séparer le liquide des cristaux.

Le liquide, rectifié et séparé des produits de tête, n'a donné encore qu'un seul dérivé, l'*oxyde de métacrésyle monobromé*



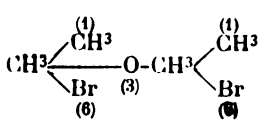
C'est un liquide bouillant à 330° sous 755 mm., de densité $D_{10} = 1,4162$; $n_D = 1,624$, ce qui donne pour le pouvoir réfringent 68.3 au lieu de 68.8 comme l'indique la formule.

Analyse. — Prise d'essai, 1gr,124 ; Br, 0gr,319. — Br 0/0 : trouvé, 28.2 ; calculé, 28.8.

Les cristaux fondent à 120°. Ils ne peuvent pas distiller sans se décomposer. L'analyse de ces cristaux a fourni :

Analyse. — Prise d'essai, 0gr,772 ; Br, 0gr,341. — Br 0/0 : trouvé, 44.1 ; calculé, 44.9.

Ils constituent l'*oxyde de métacrésyle dibromé*



La position du brome doit, par analogie avec le dérivé chloré, se trouver en (6).

Ce dérivé avait été signalé par Cook.

5° *Dérivés chlorés de l'oxyde de paracrésyle.*

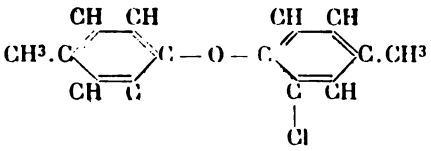
L'oxyde de paracrésyle, obtenu à l'aide du paracrésol sur la thorine, se laisse facilement chlorer lorsqu'on le dissout dans le tétrachlorure de carbone à la condition d'opérer en présence d'un peu d'iode. Il fournit :

1° Un seul dérivé monochloré, bouillant à 315° sous 560 mm. Il est liquide ; ses constantes sont :

$D_{10} = 1,1800$: $n_D = 1^{gr},602$; R_D mesuré, 67.3 ; R_D calculé, 66.7.

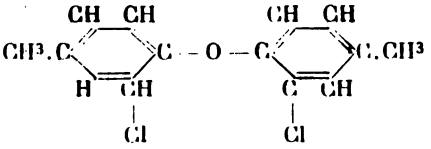
Analyse. — Prise d'essai, $1^{gr},702$; Cl, $0^{gr},250$. — Cl 0/0 : trouvé, 14.6 ; calculé, 15.2.

Par analogie avec les dérivés substitués du para-crésol, on doit admettre qu'il a la constitution :



C'est-à-dire que le chlore, ne pouvant pas se placer en para par rapport à l'oxygène, s'est substitué en ortho ;

2° Le liquide passant au-dessus de 325° ne peut pas distiller sans se décomposer notablement. Mais sous pression réduite de 20 mm. de mercure, il distille incolore en un liquide visqueux, bouillant à 240-245°. C'est le dérivé dichloré de l'oxyde de paracrésyle. Sa constitution doit, par suite de la symétrie de la formule, correspondre au schéma :



6° *Dérivés bromés de l'oxyde de paracrésyle.*

La bromuration directe de l'oxyde de paracrésyle fournit comme dans le cas de l'oxyde de métacrésyle une bouillie cristalline d'où on peut séparer deux composés bien définis :

1° *L'un, liquide, bouillant à 330-333°* sous 760 mm., de

$D_{10} = 1,4170$, d'indice $n_0 = 1,620$. Son pouvoir réfringent est 68.5 ; le calcul indique 68.8 pour le dérivé monobromé.

Analyse. — Prise d'essai, 1gr,476 : Br trouvé, 0gr,416. — Br 0/0 : trouvé, 28.1 ; calculé, 28.8.

C'est donc l'*oxyde de paracrésyle monobromé.*

2° Le second est en cristaux, fondant à 131°, en se décomposant.

C'est l'*oxyde de paracrésyle dibromé* $C^6H^3\left\langle\begin{matrix}\overset{(1)}{CH^3}\\ \underset{(3)}{Br}\end{matrix}\right.\underset{(4)}{O}-C^6H^3\left\langle\begin{matrix}\overset{(1)}{CH^3}\\ \underset{(3)}{Br}\end{matrix}\right.$

Analyse. — Prise d'essai, 0gr,353 ; Br trouvé, 0gr,157. — Br 0/0 : trouvé, 44.3 ; calculé, 44.9.

Ce dérivé dibromé a été signalé par Cook.

On voit qu'il est aisé d'obtenir les dérivés monohalogénés et dihalogénés des oxydes de crésyle par action du chlore ou du brome sur ces éthers. Les dérivés chlorés et bichlorés, les dérivés monobromés sont relativement stables et peuvent être distillés à la pression ordinaire sans décomposition notable. Il n'en est pas de même des dérivés dibromés qui se décomposent assez facilement. Sauf quelques dérivés dibromés, tous ces composés ont été isolés par nous pour la première fois.

N° 37. — Sur la spartéine (XXV). Dégradation de la spartéine. Formation d'un carbure d'hydrogène, le spartéïlène ; par MM. Charles MOUREU et Armand VALEUR.

(9.2.1912)

Nous avons montré antérieurement (*Bull. Soc. Chim.*, (4), t. **3**, p. 679) comment, au cours de la dégradation de la spartéine par la méthode d'Hofmann, cinq, des six chaînes fermées que renferme cet alcaloïde, sont rompues, en même temps qu'un atome d'azote est éliminé à l'état de triméthylamine. Une base non saturée, le méthylhémispartéïlène, fut le produit résultant de ces iodométhylations successives. Le manque de matière nous avait seul empêchés de séparer le dernier atome d'azote et d'obtenir le carbure non saturé correspondant à la spartéine : le spartéïlène. De nouvelles recherches nous ont conduits à ce résultat.

Le méthylhémispartéïlène $C^{15}H^{22}N.CH^3$, soumis à l'action de l'iodure de méthyle, nous a fourni un produit présentant la composition d'un iodométhylate $C^{15}H^{22}N\text{-}CH^3.CH^3I$, mais qui paraît être

un mélange d'au moins deux corps isomériques. Ce mélange, traité par l'oxyde d'argent humide, est transformé en hydrate d'ammonium quaternaire, que l'on a décomposé, en le maintenant dans le vide à une température ne dépassant pas 70°. Dans ces conditions, nous avons obtenu un produit bien défini, le *diméthylhémispartéïlène*, $C^{15}H^{21}N(CH^3)^2$, bouillant à 201-202° sous $27^{mm},5$ et dépourvu de pouvoir rotatoire.

Le diméthylhémispartéïlène se combine à l'iodure de méthyle en donnant un iodométhylate, qui paraît bien défini et qui est également inactif sur la lumière polarisée. L'hydrate d'ammonium quaternaire correspondant se décompose, quand on le maintient dans le vide à 75°, en donnant de la triméthylamine et un carbure, le *spartéïlène* $C^{15}H^{20}$.

Le spartéïlène est un liquide incolore, inodore, bouillant à 157-159° sous 18 mm. Il est dépourvu de pouvoir rotatoire. Sa réfraction moléculaire (69,39) s'accorde avec la réfraction moléculaire calculée (68,77) pour un carbure $C^{15}H^{20}$ possédant six doubles liaisons. Il absorbe énergiquement le brome en solution chloroformique.

La dégradation de la spartéine, dont le spartéïlène est le terme, a donc été réalisée par cinq iodométhylations successives ou, plus exactement, par six iodométhylations, puisque l'une d'elles est double. On observe, en effet, au cours de ces opérations, à partir de la spartéine $C^{15}H^{26}N^2$, la formation des produits intermédiaires suivants :

Méthylspartéine	$C^{15}H^{25}N^2(CH^3)$
Diméthylspartéine	$C^{15}H^{24}N^2(CH^3)^2$
Méthylhémispartéïlène.....	$C^{15}H^{22}N(CH^3)$ et triméthylamine $N(CH^3)^3$
Diméthylhémispartéïlène....	$C^{15}H^{21}N(CH^3)^2$
Spartéïlène.....	$C^{15}H^{20}$ et triméthylamine $N(CH^3)^3$

La formation de triméthylamine, au stade méthylhémispartéïlène, nous a permis antérieurement d'affirmer qu'un des atomes d'azote de la spartéine est engagé dans une double chaîne fermée.

Nous avons conclu qu'il en était de même pour le second atome d'azote, à la suite d'expériences qui nous avaient conduits à admettre la symétrie de la formule de la spartéine. La seconde production de triméthylamine, au stade spartéïlène, établit directement ce fait, indépendamment de toute hypothèse sur la symétrie de la spartéine.

Le spartéïlène peut donc être considéré comme dérivant de la spartéine, par enlèvement de deux molécules d'ammoniac :

$$C^{15}H^{26}N^2 - 2NH^3 = C^{15}H^{20}$$

Ce que l'on sait de la formation des carbures analogues (pipérylène et conylène) permet de penser que le mode d'enchaînement des atomes de carbone de la spartéine est intégralement conservé dans le spartéïlène. L'étude de ce carbure offrira donc vraisemblablement la clef de la constitution complète de la spartéine.

Malheureusement, l'obtention du spartéïlène, en quantité quelque peu notable, représente une dépense de matière et de travail considérable. Nous avons sacrifié les quelques grammes dont nous disposions dans un essai d'oxydation par le permanganate de potassium en liqueur neutre. Dans les produits formés au cours de cette oxydation, nous avons pu caractériser l'acide formique, et isoler un acide peu soluble dans l'eau froide, fondant en se décomposant à 300-305° (au bloc Maquenne).

L'analyse de l'acide et de son sel d'argent conduit à la formule $C^{10}H^{10}O^{5}$. Cet acide n'a pu être identifié à aucun acide connu.

Quoi qu'il en soit, l'activité optique du méthylhémispartéïlène, ainsi que l'inactivité du diméthylhémispartéïlène et du spartéïlène, sont des faits de première importance, dont toute formule représentative de la spartéïne devra nécessairement tenir compte.

La partie expérimentale est exposée dans le mémoire suivant.

N° 38. — Sur la spartéine (XXVI). — **Passage de la diméthylspartéine au spartéïlène**; par MM. **Charles MOUREU** et **Amand VALEUR**.

(9.2.1912)

Diiodométhylate de diméthylspartéine $C^{15}H^{24}N^{2}(CH^{3})^{2}.2CH^{3}I$.

Ce produit a été préparé suivant la technique que nous avons indiquée antérieurement (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **3**, p. 677) : 172 gr. de diméthylspartéine brute ont donné 125 gr. de diiodométhylate brut qui, après recristallisation dans 500 cc. d'eau bouillante, ont fourni 87 gr. de diiodométhylate.

On remarquera que le rendement est relativement faible (environ 35 0/0) ; cela peut être dû, soit à la présence, dans la diméthylspartéine brute employée, de bases non méthylables dans les conditions de l'expérience, soit à la formation d'iodométhylates beaucoup plus solubles que le diiodométhylate isolé. Nous n'avons pas cherché à élucider cette question.

Quoi qu'il en soit, nous avons établi la pureté du diiodométhylate en vérifiant que son pouvoir rotatoire ne varlait pas après 8 cristallisations dans l'eau bouillante. Nous avons trouvé $[\alpha]_{D} = -11°,88$ ($p = 0.561$; $\alpha = -0°40'$; $l = 5$; $v = 50$ cc. eau).

200 gr. de ce diiodométhylate ont été mis en suspension dans 600 cc. d'eau à 45-50°, et le mélange additionné d'une quantité d'oxyde d'argent correspondant à 137 gr. de NO^3Ag. On agite pendant 10 heures; on essore et on évapore la liqueur dans le vide au bain-marie. On termine la décomposition de l'hydrate sans dépasser la température de 70 à 80°. On a soin d'interposer, entre la trompe et l'appareil, un barbotteur renfermant de l'acide chlorhydrique pour retenir la triméthylamine qui se dégage au cours de la décomposition. Quand la réaction est terminée, on décante l'huile que renferme le ballon; on obtient ainsi 70 gr. de méthylhémisparteïlène brut.

Une autre opération effectuée sur 185 gr. a fourni 57 gr. de base.

La rectification du produit effectuée sur 125 gr. a donné :

63 gr. à 176-177° sous 26 mm.
12 gr. à 177-180° sous 26 mm.
2gr,4 à 180-181° sous 26 mm.

Le résidu forme une masse pâteuse jaune transparente, ne distillant pas à 260° (température extérieure du bain d'huile).

La portion 176-177° a été redistillée; elle a fourni 56 gr. de produit bouillant à 175-177° sous 26 mm. et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +168°,4$, et 1 gr. bouillant de 177° à 180° sous 26 mm., de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +158°,4$. Ces propriétés s'accordent suffisamment avec celles du produit que nous avons décrit (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. 3, p. 678) sous le nom de méthylhémispartéïlène.

Action de l'iodure de méthyle sur le méthylhémispartéïlène.

50 gr. de méthylhémispartéïlène, faisant $[\alpha]_D = +168°,1$, sont traités par 28 gr. d'iodure de méthyle dissous dans 20 gr. d'alcool méthylique; on laisse en contact pendant une nuit et on chauffe ensuite au réfrigérant ascendant pendant 5 heures.

On distille alors l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique; on arrose le résidu d'alcool méthylique et on évapore dans le vide, de manière à chasser les dernières traces d'iodure de méthyle. Le produit ainsi obtenu pèse 33 gr. (théorie pour la fixation de ICH^3I : 32gr,2).

Dosage d'iode. — Subst., 0gr,2600, Agl. 0gr,1627. — Trouvé : I 0/0, 33.8. — Calculé pour $C^{10}H^{20}N(CH^3)^2I$: I 0/0, 34.0

L'iodométhylate ainsi obtenu paraît être un mélange de deux isomères; nous avons pu, en effet, en séparer, par cristallisation

dans l'eau, deux fractions distinctes, de pouvoirs rotatoires respectivement égaux à $[\alpha]_D = + 57°,75$, pour la partie la plus soluble et $[\alpha]_D = + 25°,66$, pour la partie la moins soluble. Nous n'avons pas poussé plus loin les fractionnements, afin d'éviter des pertes de substance.

Action de l'oxyde d'argent humide sur l'iodométhylate de méthylhémispartéïlène. — Diméthylhémispartéïlène.

30 gr. d'iodométhylate brut de méthylhémispartéïlène ont été dissous dans 250 cc. d'eau à 70° et additionnés d'une quantité d'oxyde d'argent humide préparée au moyen de 15 gr. de nitrate d'argent. Le mélange a été agité mécaniquement pendant 10 heures. On s'assure alors qu'il n'y a plus d'iodure dans la liqueur, on essore et on lave à l'eau le précipité.

La solution de l'hydrate d'ammonium quaternaire est alors évaporée dans le vide à 45°. Quand l'évaporation est terminée, on porte le bain-marie à la température de 70°, que l'on maintient pendant 6 heures. La décomposition étant ainsi achevée, on laisse refroidir et on recueille la base qui est restée dans le ballon; on obtient ainsi $15^{gr},2$ de diméthylhémispartéïlène brut.

Soumis à la distillation, ce diméthylhémispartéïlène passe presqu'entièrement à 201-202° sous $27^{mm},5$. Son pouvoir rotatoire est nul; $D^{19°,5}_{4°} = 0,9019$; $n^{19°,5}_{D} = 1,5224$; RM trouvé = 82,90. Calculé pour $C^{15}H^{21}N(CH^3)^2$ avec deux doubles liaisons RM = 82,58.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2700$; H^2O, $0^{gr},2685$; CO^2, $0^{gr},8207$. — Trouvé : C 0/0, 82.89; H, 11.04. — Calculé pour $C^{15}H^{21}N(CH^3)^2$: C 0/0, 83.26; H, 11.02.

Iodométhylation du diméthylhémispartéïlène. — Spartéïlène.

A une solution de $12^{gr},2$ de diméthylhémispartéïlène dans 13 cc. d'alcool méthylique, on ajoute 12 gr. d'iodure de méthyle. Le mélange s'échauffe jusqu'à l'ébullition. Quand la réaction s'est calmée, on chauffe au réfrigérant ascendant pendant 4 heures, puis on laisse refroidir ; l'iodométhylate se dépose ; l'évaporation des eaux mères en fournit une nouvelle quantité. On obtient ainsi 16 gr. de produit, que l'on fait recristalliser dans 50 cc. d'alcool méthylique.

Cet iodométhylate est très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. Il est dépourvu de pouvoir rotatoire.

Dosage d'iode. — Subst., $0^{gr},3830$; AgI, $0^{gr},2315$. — Trouvé : I 0/0, 32.66. — Calculé pour $C^{15}H^{21}N(CH^3)^2I$; I 0/0, 32.81.

On dissout 11 gr. de cet iodométhylate dans 90 cc. d'eau chaude

et l'on verse cette solution sur une quantité d'oxyde d'argent préparée au moyen de 5gr,5 de NO^3Ag. On agite le mélange pendant 8 heures, on essore et on lave : on s'assure que la liqueur ne renferme plus d'iodométhylate.

La solution d'hydrate est évaporée dans le vide à 40° et le résidu est maintenu dans le vide à 75°, pendant 5 heures, de manière à effectuer la décomposition de l'hydrate. On a eu soin d'interposer entre la trompe et l'appareil un barboteur renfermant de l'acide chlorhydrique étendu, pour retenir la triméthylamine produite au cours de la décomposition.

Après l'opération on trouve dans le ballon 3gr,3 d'un liquide que l'on recueille et distille dans le vide ; il passe entièrement à 157-159° sous 18 mm.

Une autre opération effectuée sur 18 gr. d'iodométhylate de diméthylhémispartéïlène a fourni 7 gr. de spartéïlène brut, soit 75 0/0 du rendement théorique, qui ont donné 6gr,1 de produit passant à 157-159° sous 18 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,372 ; CO^2, 1gr,2276 ; H^2O = 0gr,331 — Trouvé : C 0/0 90.00 ; H. 10.00. — Calculé pour $C^{15}H^{20}$: C 0/0, 90.00 ; H, 9.97.

Le spartéïlène est un liquide incolore, à odeur faible ou nulle. Il est sans action sur la lumière polarisée. Il décolore rapidement une solution chloroformique de brome.

Sa réfraction moléculaire s'accorde avec celle d'un carbure $C^{15}H^{20}$ possédant six doubles liaisons. Nous avons trouvé en effet : $D_{4°}^{19°,5} = 0,8945$; $n_D^{19°,5} = 1,5348$ d'où RM = 69,59 ; calculé RM = 68.77.

Caractérisation de la triméthylamine. — La solution chlorhydrique renfermant la triméthylamine, évaporée au bain-marie, fournit le chlorhydrate de triméthylamine. Une partie de ce dernier a été transformé en chloroplatinate, que l'on a fait recristalliser dans l'eau chaude.

Dosage de platine. — Subst., 0gr,368 ; Pt, 0gr,136. — Trouvé : Pt 0/0, 36.95. — Calculé pour $[N(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$: Pt 0/0, 36.93.

Oxydation du spartéïlène. — L'oxydation de ce carbure a été effectuée avec une solution aqueuse de permanganate à 2 0/0. Pendant toute la durée de l'oxydation, la liqueur est restée neutre.

A 2gr,5 de carbure en suspension dans 250 cm. d'eau on ajoute peu à peu la solution de permanganate, et on agite mécaniquement pendant 5 jours ; tout le permanganate n'est pas décoloré ; on ajoute 0gr,1 de carbure et, après un jour d'agitation, la liqueur filtrée est incolore. On chauffe à l'ébullition pour rassembler les

oxydes de manganèse et on filtre. Ce filtrat est concentré dans le vide à 20 cc., puis on ajoute la quantité théorique d'acide sulfurique correspondant à la potasse des sels.

La solution ainsi obtenue est soumise à l'entraînement à la vapeur d'eau pour chasser les acides volatils ; cette opération est terminée quand le distillat ne présente plus de réaction acide.

Le contenu du ballon est évaporé à sec dans le vide et repris par l'alcool absolu ; cet alcool est distillé une première fois, afin de chasser les dernières traces d'eau, puis le résidu sec est traité par l'alcool absolu, dans lequel le sulfate de potasse est totalement insoluble; on filtre ; la solution alcoolique contient les acides organiques. On chasse l'alcool dans le vide, le résidu est repris par 40 cc. d'eau. On porte à l'ébullition, on filtre ; par refroidissement, la solution commence à se troubler ; on frotte sur le bord du vase avec un agitateur afin d'amorcer la cristallisation.

On essore et on soumet l'acide à une nouvelle cristallisation dans 75 cc. d'eau.

On obtient $0^{gr},4$ d'un corps présentant une réaction acide très nette, peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, très soluble dans l'alcool, fondant en se décomposant à 300-305° (Bloc Maquenne).

Les eaux-mères de cristallisation, évaporées, fournissent $0^{gr},20$ d'un acide ayant les mêmes propriétés physiques que le précédent.

Dans le distillat contenant les acides volatils, on a caractérisé l'acide formique, sans pouvoir déceler la présence d'acide acétique.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1100$; H^2O, $0^{gr},0460$; CO^2, $0^{gr},2343$. — Trouvé : H 0/0, 4,63 ; C, 58.09. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^5$: C 0/0, 57.14 ; H, 4.76.

Analyse du sel d'argent. — Subst., $0^{gr},1007$; Ag, $0^{gr},0505$. — Trouvé : Ag 0/0, 50.14. — Calculé pour $C^8H^8O(CO^2Ag)^2$: Ag 0/0, 50.94.

L'accord des nombres trouvés et des nombres calculés pour la formule $C^{10}H^{10}O^5$ n'est évidemment pas très satisfaisant. La faible quantité de substance que nous avons eue entre les mains ne nous a pas permis de pousser plus loin sa purification.

N° 39. — Sur un procédé commode et rapide de dosage du tannin dans ses solutions et particulièrement dans les vins par M. Philippe MALVEZIN.

(20.6.1912)

Le 15 mai 1911, je présentais, dans un mémoire adressé à la Société chimique de France, un procédé de dosage du tannin dans

les vins dérivé du procédé classique bien connu, consistant à précipiter le tannin sous forme de combinaison zincique insoluble par l'acétate de zinc ammoniacal, puis à redissoudre ledit précipité dans SO^4H^2 étendu, puis titrer enfin la liqueur ainsi obtenue par le caméléon N/10.

Depuis cette époque, j'ai pratiqué un grand nombre de dosages par ce procédé fort commode, et j'ai été amené par l'expérience quotidienne à lui faire subir un certain nombre d'améliorations qui font l'objet essentiel de la présente note.

Rappelons d'abord que les liqueurs nécessaires au dosage sont :

1° La liqueur de caméléon N/10 récemment préparée ;

2° Une solution d'acétate de zinc ammoniacal que l'on obtient en dissolvant 10 gr. ZnO précipité dans la quantité nécessaire de $CH^3.CO^2H$; on ajoute 80 cc. ammoniaque et complète au litre avec H^2O distillée ;

3° Une solution d'acide sulfurique étendu formé de :

H^2O distillée.....	100cc
SO^4H^2 pur.....	2,5

On dispose ensuite sur un entonnoir de Joulie un filtre sans plis d'au moins 10 cm. de diamètre, puis on procède au dosage en suivant exactement les prescriptions suivantes :

Mettre dans un bohême 10 cc. de vin et 10 cc. de la solution d'acétate de zinc, puis faire bouillir cinq minutes.

On jette ensuite la liqueur sur le filtre sans plis où se réunit tout le précipité.

On lave ensuite le bohême et le filtre avec un peu d'eau distillée, puis on dispose sous l'entonnoir un matras ou un vase à saturation d'environ 200 cc., puis on lave le filtre avec SO^4H^2 étendu précédemment préparé.

Si on opère avec un vin rouge, la liqueur qui filtre à ce moment est rouge-groseille à cause de la matière colorante combinée au tannin qui est avivée par SO^4H^2.

Tout le précipité se dissout de cette façon sur le filtre ; on recueille le filtrat sur lequel on procède au titrage par le caméléon N/10 après chauffage à 60-70°.

Dans le cas où la liqueur sur laquelle on a à effectuer le titrage est rouge (vins rouges), on n'a pas à se préoccuper de cette coloration qui disparaît peu à peu sous l'influence de $KMnO^4$ pour faire successivement place à une teinte jaune d'or puis jaune plus pâle.

On doit ajouter le caméléon *5 gouttes par 5 gouttes* et ne s'arrêter que lorsqu'on obtient une coloration *rosée* persistant au moins *trois minutes* en agitant de temps en temps.

Pendant ce temps, la liqueur se trouble. Pour les vins pauvres en tannin (vins blancs), le trouble est parfois à peine perceptible, aussi faut-il ne se fier qu'au changement de coloration qui est *très net*.

Le résultat est donné par : $n \times 0,120 =$ tannin en gr. de gallotannin par litre, n étant le nombre de cc. de caméléon N/10 utilisés.

J'ai constaté qu'il est très important de n'ajouter le caméléon que 5 gouttes par 5 gouttes, surtout lorsqu'on approche du terme de la réaction, c'est-à-dire lorsqu'il faut environ une demi-minute pour que le rose disparaisse en agitant de temps en temps.

Il est également utile que les solutions, et particulièrement celle de caméléon N/10, ne soient pas trop anciennes ; enfin l'opération doit se faire dans un endroit aussi bien éclairé que possible, soit au jour, soit *mieux* à la lumière artificielle.

J'ai eu l'occasion d'effectuer un grand nombre d'analyses de contrôle sur des vins ainsi que sur des solutions titrées de tannin et il m'est possible d'indiquer qu'avec un peu d'habitude, et en suivant scrupuleusement les quelques recommandations qui précèdent, l'erreur ne doit pas atteindre 1 0/0, ce qui est négligeable, surtout en ce qui concerne les vins.

Cette méthode permet, en outre, d'obtenir le résultat en *trente-cinq minutes* environ, ce qui est appréciable et marque un progrès très important sur l'ancien procédé à l'acétate qui nécessitait de laisser refroidir la liqueur après ébullition en présence de l'acétate, puis de *décanter* le liquide clair surnageant, opération qui ne s'effectuait presque jamais sans pertes parfois sensibles ; l'emploi du filtre supprime ces inconvénients en même temps qu'il permet, si on le désire, un lavage complet, lavage qui, du reste, n'est presque jamais nécessaire.

De plus, le coefficient 0,120 est calculé pour une teinte rosée bien *nette* et persistant un temps bien défini (3 minutes), de sorte que ce procédé est très simple, très commode et suffisamment exact pour que j'aie cru devoir le signaler, dans tous ses détails, à l'attention des chimistes qui ont fréquemment des analyses de ce genre à effectuer, et particulièrement aux chimistes-œnologues qui, jusqu'ici, en étaient réduits, soit à passer ce dosage sous silence, soit à l'effectuer un peu au petit bonheur ; or, la connaissance de la teneur en tannin facilite beaucoup les opérations de

clarification des vins par les *colles* en évitant les accidents du *surcollage*.

N° 40. — Quelques observations sur la saccharification de l'amidon par les acides étendus; par **MM. A. FERNBACH** et **M. SCHOEN**.

(9.2.1912)

Malgré le nombre considérable de travaux auxquels a donné lieu l'étude des produits de l'hydrolyse de l'amidon par les acides, il règne encore une certaine incertitude au sujet de la nature de ces produits, et si l'on consulte les ouvrages les plus récents et qui font autorité, on y trouve les renseignements les plus contradictoires. La conclusion la plus générale qui se dégage de cette recherche bibliographique est une tendance à admettre que l'hydrolyse de l'amidon par les acides se distingue nettement de son hydrolyse par l'amylase. La distinction est exacte et s'applique, à quelques exceptions près, à la majeure partie des cas, si on ne considère que les produits ultimes fournis par ces deux modes de saccharification. Tandis que la saccharification par les acides permet d'arriver à la transformation intégrale de l'amidon en dextrose, la saccharification par l'amylase s'arrête aux termes maltose et dextrine, et ce n'est qu'exceptionnellement qu'on peut arriver, soit à la transformation intégrale de l'amidon en maltose (Maquenne et Roux, Fernbach et Wolff), soit à la formation d'une quantité, toujours assez faible, de dextrose (Effront, Ling et Baker (1), Ling et Davis (2).

Les choses se présentent sous un jour tout à fait différent si l'on cherche la nature des produits intermédiaires de la réaction, et on reste d'accord à la fois avec la logique et avec les faits signalés par divers expérimentateurs en admettant que l'hydrolyse par les acides et l'hydrolyse par l'amylase se produisent par une réaction identique, une différence n'apparaissant entre les deux processus qu'à partir du stade maltose. En d'autres termes, dans cette conception, le maltose, qui est le produit ultime de la saccharification diastasique, serait le terme intermédiaire obligatoire dans la saccharification acide.

Il est facile de comprendre pourquoi la formation du maltose

(1) *Journ. Chem. Soc.*, t. **71**, p. 512; 1897.
(2) *Journ. of the fed. Inst. of Brewing*, t. **8**, p. 475; 1902 et *Annales de Brasserie et de la Distillerie*, p. 328; 1902.

dans la saccharification par les acides a échappé à beaucoup d'expérimentateurs. C'est qu'il s'hydrolyse avec la plus grande facilité lorsqu'il est chauffé sous pression avec un acide, même à une dilution relative assez grande, de sorte que sa présence peut dépendre de la nature de l'acide, de sa concentration et de la température à laquelle on a chauffé. D'autre part, les méthodes ordinaires de l'analyse ne permettent pas de reconnaître ce sucre en proportion réduite, ni de le doser en présence de dextrose et de dextrines.

Signalée d'abord par Dubrunfaut (1), puis par Musculus et Gruber (2), dans les produits de la saccharification de l'amidon par les acides, la présence du maltose a été niée par Flourens (3) et par Salomon (4). Mais, d'autre part, elle a été affirmée dans toute une série de travaux, qui apportent toutefois à l'appui de cette opinion des preuves expérimentales dont la rigueur laisse le plus souvent à désirer. Il convient de citer en première ligne les recherches de Effront (5), dont les analyses sont fondées sur l'étude du produit de la saccharification avant et après destruction du sucre par l'ammoniaque et l'hypochlorite de soude. Ce savant arrive à la conclusion que la formation de maltose est constante dans la saccharification par l'acide ; bien plus, la proportion de maltose augmente, selon lui, à mesure que la saccharification s'avance, pour atteindre finalement une valeur qui est dans un rapport à peu près constant avec la quantité de glucose (34 à 38 0/0 du glucose).

La présence de maltose a d'ailleurs été signalée dans les glucoses industriels par Sieben (6), qui y trouve de 15 à 20 0/0 de maltose, ainsi que par Weber et Macpherson (7), qui en ont trouvé de 22 à 48 0/0.

Plus récemment, Grueters (8), reprenant la question de la formation hypothétique d'isomaltose comme produit intermédiaire dans la saccharification de l'amidon, a recherché vainement ce corps, dont la production a d'ailleurs été niée depuis longtemps, à la suite des travaux de Brown et Morris, de Pottevin, de Ling et Baker, et d'autres. Il a reconnu que l'action de l'acide oxalique sur l'amidon donne naissance à du maltose, caractérisé par son osazone, qu'on obtient d'ailleurs avec un point de fusion anorma-

(1) *Ann. Phys. et Chim.* (4), t. **21**, p. 178.
(2) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. **30**, p. 54; 1878.
(3) *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1904, p. 1169.
(4) *J. f. prakt. Chem.* (2), t. **29**, p. 43.
(5) *Mon. Scientif.*, 1887, t. **1**, p. 513.
(6) *Zeitschr. Ver. f. Rueben zuckerind.*, t. **34**, p. 837.
(7) *Amer. Chem. J.*, t. **17**, p. 312.
(8) *C. R.*, t. **110**, p. 1204 ; 1890.

lement bas, à cause de la présence de dextrines. C'est ce que Grueters a pu démontrer avec de la maltosazone préparée en prenant comme point de départ un mélange, en proportions déterminées, de maltose pur avec une dextrine non réductrice, qui ne fournit pas elle-même d'osazone.

La méthode qui consiste à caractériser le maltose par son osazone semble actuellement la seule capable de fournir des renseignements précis dans la plupart des cas. Elle permet tout au moins d'affirmer la présence de maltose lorsqu'on obtient l'osazone caractéristique, mais il y a malheureusement des cas où la séparation de ce composé à l'état cristallin est impossible par suite de corps empêchants.

C'est, quoi qu'il en soit, cette méthode que nous avons employée au cours d'études que nous avons eu l'occasion de faire sur la formation de sucre dans l'action des acides sur l'amidon.

Parmi les nombreuses expériences de saccharification par les acides dans lesquelles nous avons pu reconnaître la formation constante de maltose, nous nous bornerons à citer celles qui sont les plus démonstratives à cet égard. Dans tous ces essais, nous avons toujours chauffé à l'autoclave, pendant une heure, à une température de 120°, 5 gr. de fécule la plus pure du commerce avec 50 cc. d'eau renfermant des doses diverses de différents acides. Le mélange avait toujours, avant le chauffage à l'autoclave, été transformé en empois par immersion dans un bain d'eau bouillante. Chaque fois que nous avons opéré avec un acide volatil, par exemple avec l'acide chlorhydrique, le mélange était enfermé dans des ballons de verre scellés à la lampe.

Voici d'abord une série d'essais dans lesquels nous avons employé l'*acide chlorhydrique*, résumés dans un tableau que nous faisons suivre de quelques explications.

Action de l'acide chlorhydrique.

Acide en grammes par litre.	État final de liquéfaction.	Coloration par l'iode.	Sucre réducteur total en glucose.	Glucose 0/0 de l'amidon.	Maltosazone brute totale en milligr.	Point de fusion.
			gr.			
0,125	incomplète	B. V.	0,227	4,54		
0,250	id.	R. V.	0,625	12,50	250	184
0,500	complète	J.	1,562	31,24	267	184
1,000	id.	J.	2,631	52,6	185	172
2,000	id.	J.	3,205	64,0	125	176

Les lettres employées pour indiquer la coloration par l'iode n'ont pas besoin d'être expliquées. Les chiffres relatifs au sucre réducteur sont donnés seulement à titre d'indication, puisque l'évaluation a été faite en glucose, alors qu'on se trouve en présence d'un mélange de corps réducteurs. C'est aussi seulement à titre de renseignement que nous avons indiqué le poids de maltosazone obtenue, ce poids ne pouvant évidemment pas renseigner sur la proportion de maltose présente dans la liqueur, mais fournissant seulement des indications sur les quantités relatives de maltose formées dans les diverses expériences de la série. La solubilité de la maltosazone dans l'eau est assez grande pour donner lieu à de grandes pertes, résultant de ce qui reste en solution, et de ce qui se dissout dans le lavage du produit recueilli sur un filtre. Dans chaque cas, nous avons préparé la maltosazone avec 40 cc. de liquide, et avons ensuite rapporté par le calcul le poids trouvé au volume total de 50 cc. cubes.

En ce qui concerne le point de fusion de la maltosazone, nous avons pour tous les essais, déterminé, au bloc Maquenne, le point de fusion instantané après quatre cristallisations successives par refroidissement du produit dissous dans l'eau bouillante. Le point de fusion normal indiqué pour la maltosazone préparée à l'aide de maltose pur est de 206°. Mais, comme nous l'avons déjà dit, et ainsi qu'il résulte des recherches de plusieurs expérimentateurs, entre autres de celles de Pottevin (1), le point de fusion est considérablement abaissé lorsque la maltosazone est préparée avec un liquide renfermant des dextrines. Il s'ensuit que le maltose ne saurait être caractérisé par le point de fusion de son osazone obtenue dans ces conditions. Fort heureusement, nous possédons, grâce au travail de Pottevin, des données précises sur les variations de la forme cristalline de la maltosazone et sur les points de fusion correspondant à chaque forme. Nous avons pu, par suite, en joignant l'examen microscopique à la détermination du point de fusion, démontrer d'une façon indubitable la présence de maltose dans nos liquides.

Il est à peine besoin d'ajouter que le maltose est toujours accompagné d'une proportion importante de glucose, qui, dans la préparation de la maltosazone, se sépare à l'ébullition sous la forme d'aiguilles caractéristiques, à raison de son insolubilité.

Dans la première expérience de la série résumée dans le tableau ci-dessus, relative à l'emploi de 0gr,125 d'acide par litre,

(1) La saccharification de l'amidon par la diastase de malt, *Thèse*, Paris, 1899.

nous n'avons obtenu qu'une osazone incristallisable, sans doute à cause de la présence d'un excès de dextrines, fait qu'on retrouvera d'ailleurs plus loin dans d'autres séries d'essais. Mais on peut voir, d'après les essais suivants du tableau, que la quantité de maltose, si on en juge d'après les poids relatifs de maltosazone brute récoltée dans des conditions de préparation absolument identiques, va en augmentant jusqu'à un certain maximum pour décroître ensuite à mesure que la proportion d'acide employé à la saccharification s'accroît. Cette constatation n'est pas tout à fait d'accord avec celle de M. Effront qui, dans des conditions d'ailleurs très différentes des nôtres, a vu la proportion de maltose augmenter à mesure que la saccharification s'avance.

Voici maintenant les résultats obtenus, dans des conditions semblables à celles de nos expériences avec l'acide chlorhydrique, en employant de l'acide oxalique. Cette série diffère de la précédente en ce que nous n'avons pas poussé la concentration en acide jusqu'à la dose pour laquelle la saccharification devient très énergique. En outre, nous avons préparé la maltosazone par deux procédés différents : l'un est le procédé usuel qui consiste à employer l'acétate de phénylhydrazine (acétate de soude et chlorhydrate de phénylhydrazine) et a fourni les résultats consignés dans la colonne *a* ; l'autre, dont les résultats sont consignés dans la colonne *b*, et qui fournit en général les osazones plus pures et plus stables, consiste à employer la phénylhydrazine sulfitée conformément aux indications de J. Boeseken (*Chem. Weekblad*, t. 7, p. 934 ; 1910).

Action de l'acide oxalique.

Acide en gr par litre	État final de liquéfaction.	Coloration par l'iode.	Sucre réducteur total en glucose.	Glucose 0 0 de l'amidon.	Maltosazone brute totale en milligrammes	
					a.	*b*
			gr			
0,5	incomplète	B. V.	0,169	3.38	masse gélatineuse	
1,0	incomplète	R. V.	0,338	6.76	154	112
2,0	presque complète	J.	0,781	15.62	148	95

Le point de fusion de la maltosazone purifiée a été de 176° dans tous les cas. En employant des doses plus faibles d'acide oxalique, nous n'avons obtenu que des traces de maltosazone, et même de

glucosazone. Le pouvoir hydrolysant de cet acide est bien moins accentué que celui de l'acide chlorhydrique.

On peut en dire autant de l'acide tartrique qui, même à la dose de 2 gr. par litre, ne nous a fourni que des quantités de maltose et de glucose insignifiantes.

Avec l'acide sulfurique, dans les mêmes conditions que celles qui ont été indiquées plus haut, nous n'avons obtenu la liquéfaction complète et des quantités de maltose capables de fournir de la maltosazone cristallisée qu'à partir d'une dose de $0^{gr},5$ par litre. Avec cette dose, nous avons obtenu 11 mgr. de maltosazone brute; avec 1 gr. par litre, nous en avons obtenu 114 mgr. ayant le point de fusion 178°.

Toutes les observations qui précèdent nous conduisent à confirmer la notion que le maltose est le premier sucre qui se forme dans la saccharification de l'amidon, que celle-ci soit produite par l'amylase ou par les acides. Il n'y a aucune raison pour considérer les deux phénomènes comme suivant, au moins dans leur première phase, une marche différente.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Oxydation catalytique des phénols en présence des sels de fer ; H. COLIN et **A. SÉNÉCHAL** (*C. R.*, t. **153**, p. 76-79 ; 7.1911). — L'oxydation de l'hydroquinone par $FeCl^3 + H^2O^2$ est retardée par la présence des acides et, cela, d'autant plus que la concentration de l'acide est plus élevée; dans le cas de SO^4H^2, la vitesse d'oxydation, après avoir diminué, croît à partir d'une certaine concentration, sans doute par suite de la formation d'acide de Caro. Cette action retardatrice ne doit pas être attribuée à l'acidité de la solution, car elle est plus prononcée dans le cas d'acides faibles, comme les ac. acétique, oxalique et citrique, que dans le cas d'acides forts comme SO^4H^2, HCl et NO^3H ; elle est due probablement à la formation de sels ferriques complexes (ferri-sulfates, ferri-acétates, citrates et oxalates), dans lesquels le fer est masqué à ses réactions habituelles et dépourvu de propriétés oxydantes. P. CARRÉ.

Action des acides sur l'oxydation catalytique des phénols par les sels ferriques ; H. COLIN et **A. SÉNÉCHAL** (*C. R.*, t. **153**

p. 282-283 ; 7.1911). — Voyez ci-dessus. — Le retard apporté à l'oxydation de l'hydroquinone au moyen de $FeCl^3 + H^2O^2$, par les acides, tient sans doute en partie à la formation de sels complexes de Fe ; il est en effet d'autant plus grand que l'acide employé donne des sels complexes plus stables. Cette formation de sels complexes n'est probablement pas la seule raison de la diminution de l'activité peroxydasique de Fe, car les sucres, la glycérine, l'acétylacétone, qui forment aussi des sels complexes avec Fe, ne ralentissent que faiblement la vitesse d'oxydation de l'hydroquinone.

P. CARRÉ.

Pouvoir rotatoire spécifique du camphre dissous dans l'acétone : H. MALOSSE (*C. R.*, t. **153**, p. 56-57 ; 7.1911). — Le pouvoir rot. spécifique du camphre dissous dans l'acétone décroît à partir de 50.55 lorsque la quantité d'acétone q renfermée dans 100 gr. de solution croît de 53.44 à 98gr,66 ; il atteint un minimum égal à 46,71 pour $q = 89,7$ et croît ensuite jusqu'à 50,07. Ces variations corresp. à l'équation : $\alpha_D = 51.92 - 0,0989 q + 0,0039q^2$, lorsque q passe de 53.44 aux environs de 55 ; et à l'équation : $\alpha_D = 193,37 - 3.20879 q - 0,01789q^2$ lorsque q passe d'environ 90 à 98.66.

P. CARRÉ.

Sur l'hydrogénation de la carvone : G. VAVON (*C. R.*, t. **153**, p. 68-71 ; 7.1911). — La fixation de 2, 3 et 6 at. de H sur la carvone, en présence du noir de Pt, a permis d'obtenir, avec d'excellents Rts : la *carvotanacétone*, Eb. = 227-228°, *oxime* F. 75°, *semicarbazone* F. 173° ; la *tétrahydrocarvone*, liq. Eb = 218-219°, $D_4^{20} = 0,904$, $n_D^{20} = 1,4555$, $\alpha_{578} = -27°$, $\alpha_{436} = -70°,6$, *oxime* F. 100° ; et le *carvomenthol*, liq. épais, Eb. 217-218°, $D_4^{20} = 0,908$, $n_D^{20} = 1,4648$, $\alpha_{578} = -21°.7$, $\alpha_{436} = -47°,4$ (*acétate*, liq., Eb = 230-231°, $D_4^{20} = 0,928$, $n_D^{20} = 1,4477$; *benzoate*, liq., $Eb_{15} = 185-186°$, $D_4^{20} = 1,006$, $n_D^{20} = 1,509$). — Cette méthode d'hydrogénation a permis de transformer en alcools un grand nombre d'autres cétones : l'acétone ordinaire, la méthyléthylcétone, l'acétophénone, la benzophénone, la cyclohexanone et les aldéhydes : valérique, benzoïque, anisique, vanilline, pipéronal et œnanthol.

P. CARRÉ.

Sur un diméthyldipentène, produit de pyrogénation d'un diméthylcaoutchouc ; A. H. RICHARD (*C. R.*, t. **153**, p. 116-120 ; 7.1911). — Le diméthyl-2.3-butadiène-1.3 (méthylisoprène) se comporte à la polymérisation de la même façon que l'isoprène ;

sous l'influence de la lumière ou de la chaleur, il donne une masse caoutchouteuse dont la distillation sèche fournit : du diméthylbutadiène, un *sesquihomoterpène* $C^{18}H^{33}$, $Eb_{22}=175\text{-}180°$, $D_0=0,912$; des polyhomoterpènes sans Eb. fixe, et 50 0/0 environ d'un *homoterpène* $C^{12}H^{20}$ (probablement du diméthyl-2.4-pentène), liq. incolore, entraînable à la vapeur d'eau, $Eb_{22}=97\text{-}98°$, $Eb_{760}=205°$, $D_0=0,872$, $n_D=1,47786$, $n_\alpha=1,47463$, $n_\beta=1,48572$; *chlorhydrate du nitrosochlorure* $C^{12}H^{20}NOCl,HCl$, poudre jaune, déc. vers 160°. L'hydrogénation de $C^{12}H^{20}$, en présence du noir de Pt (Vavon, *Bull.* (4), t. **9**, p. 256), fournit un *carbure* $C^{12}H^{22}$, probablement du triméthyl-1.2.4-isopropyl-4-cyclohexène-1, $Eb_{20}=93\text{-}95°$, $D_0=0,860$, $n_D=1,46635$, $n_\alpha=1,46363$, $n_\beta=1,47299$.

P. CARRÉ.

Sur l'acide dithiocamphocarbonique; **L. TCHOUGAEFF** et **G. PIGOULEWSKY** (*C. R.*, t. **153**, p. 388-390; 8.1911). — La fixation de CS^2 sur le camphre sodé conduit à l'*ac. dithiocamphocarbonique* $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\|\\CH.CS.SH\end{matrix}\right.$, huile jaune, déc. par la chaleur en camphre et CS^2; *sels alcalins* très sol.; *sel de Cu*, ppté brun foncé; *éther méthylique*, liq. jaune foncé, $Eb_8=179°$, $Eb_{760}=300°$ environ, $D_{20}=1,1204$, $\alpha_D=+424°,58$; hydrolysé par les alcalis en donnant de l'ac. camphocarbonique.

P. CARRÉ.

Sur l'acide lactarinique, acide cétostéarique, retiré de quelques champignons du genre Lactarius; **J. BOUGAULT** et **C. CHARAUX** (*C. R.*, t. **153**, p. 572-573; 9.1911). — Les auteurs ont retiré d'un assez grand nombre de lactaires, les *Lactarius therogalus B*, *plumbeus B*, *pyrogalus B* et *uvidus Fr.*, un nouvel acide, l'*ac. lactarinique* $C^{18}H^{34}O^3$, paillettes (alcool à 90°) F. 87°, insol. eau, peu sol. solvants organiques; *sels alcalins*, sol. eau chaude, peu sol. à froid; *éther éthylique* F. 41°; *oxime*, F. 59-61°, transformée en une *substance* F. 104° par transposition de Beckmann. La réduction de l'ac. lactarinique fournit un *ac. dihydrolactarinique* $C^{18}H^{36}O^3$, F. 83°, *éther acétique* F. 52-53°; l'éther iodhydrique de l'ac. dihydrolactarinique, réduit par le Zn et l'ac. acétique, fournit de l'ac. stéarique. L'ac. lactarinique est donc un acide cétostéarique.

P. CARRÉ.

Acide isopyromucique. Action des agents d'oxydation. Dialdéhydes dibromomaléique et bromoxymaléique; **G. CHAVANNE** (*C. R.*, t. **153**, p. 185-188; 7.1911). — La constit. attribuée par

l'auteur (*Ann. ch. Phys.*, t. **3**, 1904) à l'ac. isopyromucique est confirmée par l'étude de ses produits d'oxydation. H^2O^2, en liq. alcaline diluée, à T ordinaire, donne CO^2, de l'ac. maléique, et un peu d'ac. formique. L'ac. bromo-isopyromucique, $C^5H^3BrO^3$, forme avec Br, à T ordinaire, un *produit d'addition* $C^5H^3Br^3S^3$, prismes jaunes (éther + éther de pétrole) F. 88-89°, facilement dissocié en Br^2 et ac. bromo-isopyromucique, déc. par l'eau glacée en donnant le *composé* $C^5H^4Br^2O^3$, déc. à 175°. En dissolvant $C^5H^3Br^3O^3$ dans Br^2 pur, et en traitant par l'eau, à T ordinaire, on obtient avec dégagement de CO^2, la *diald. dibromomaléique* CHO. CBr = CBr.CHO, F. 34°, Eb = 132°, transformée en ac. mucobromique par oxydation au moyen de Br et H^2O. Chauffée avec un excès d'eau, cette dialdéhyde donne la *diald. bromoxymaléique* CHO.C(OH) = CBr.CHO, paillettes blanches (éther + éther de pétrole), F. 83-83°,5, sol. eau et solvants organiques ; *acétate*, liq. sirupeux, $Eb_{1,5}$ = 118-120° ; *monosemicarbazone*, déc. à 198° ; *monophénylhydrazone*, prismes orthorhombiques (alcool) déc. à 126-126°,5; *trioxime*, déc. à 94-95° ; la diald. bromoxymaléique peut donc prendre la forme cétonique. P. CARRÉ.

Sur la préparation catalytique de quelques cétohydrofuranes substitués ; G. DUPONT (*C.R.*, t. **153**, p. 275-277 ; 7.1911). — L'isomérisation des γ-glycols acétyléniques (R)(R')C(OH). C≡C.C(OH)(R)(R') en cétohydrofuranes, sous l'influence d'une sol. diluée de SO^4Hg (*Bull.* (4), t. **9**, p. 270), très rapide et quantitative, quand R et R' sont des radicaux saturés gras peu élevés, devient lente et se complique de réactions secondaires pour des radicaux plus élevés, non saturés ou aromatiques ; elle est plus aisée pour les glycols tertiaires que pour les secondaires. On a préparé les dér. suivants : α.α-*Diméthyl-cétohydrofurane* $\begin{matrix} CH^2\text{-}CH(CH^3) \\ | \\ CO\text{—}CH(CH^3) \end{matrix}\Big\rangle O$, liq. très fluide, Eb. = 143°, n_D = 1,4267, D_{15} = 0,9894, sol. eau, réduisant la liq. de Fehling ; *semicarbazone*, F. 168-170°. α.α'-*Diméthyl-diéthylcétohydrofurane*, liq. Eb. = 192°, n_D = 1,4368, D_{15} = 0,9317 ; *semicarbazone* F. 136-138°. α.α'-*Tétra-éthylcétohydrofurane*, liq., Eb_{10} = 110°, n_D = 1,4486, D_{24} = 0,9275. α.α'-*Di-isobutylcétohydrofurane*, liq. jaunâtre, Eb_{15} = 112-114°, n_D = 1,4385, D_{24} = 0,9066. α.α'-*Dipentaméthylène-cétohydrofurane* (obtenu avec le di-cyclohexanone-acétylène), liq., Eb_{18} = 152-154° ; n_D = 1,4904, D_{24} = 1,0268 ; *semicarbazone* F. 216°. — *Di-acroléine-acétylène* $[CH^2{=}CH.CHOH.C{\equiv}]^2$, liq. jaune visqueux, Eb_{15} = 146°, D_{24} = 1,0341, n_D = 1,504. *Di-cro-*

tonal-acétylène [$CH^3.CH^2.CHOH.C\equiv]^2$, F. 90-92°; *tétrabromure* F. 137°. *Di-isovaléral-acétylène* [$(CH^3)^2CH.CH^2.CHOH.C\equiv]^2$, liq., $Eb_{15} = 158$-160°, $D_{24} = 0,92475$, $n_D = 1.4614$. *Di-butyrone-acétylène* [$(C^3H^7)^2C(OH)C\equiv]^2$, paillettes nacrées, F. 120°. P. CARRÉ.

Recherches sur la propriété glycogénique de la glucosamine ; F. ROGOZINSKI (*C. R.*, t. **153**, p. 211-213 ; 7.1911). — Chez le lapin et chez la poule, la glucosamine ne peut engendrer du glycogène. Elle n'en engendre pas non plus dans les cellules de levure de bière. ARTHUS.

Recherches sur la formation de l'acide nitreux dans la cellule végétale et animale ; MAZÉ (*C. R.*, t. **153**, p. 357-360 ; 7.1911). — D'études poursuivies sur le suc de pois cultivés sur sable de Fontainebleau arrosé à l'eau distillée, et sur les globules rouges du sang de lapin, l'auteur conclut que les cellules animales et végétales fabriquent de l'ac. nitreux comme le font les cellules microbiennes. ARTHUS.

Influence de la réaction du milieu sur l'activité de la cellase. Nouveau caractère distinctif d'avec l'émulsine ; G. BERTRAND et A. COMPTON (*C. R.*, t. **158**, p. 360-363 ; 7.1911). — La cellase (cette diastase qui attaque le cellose, disaccharide engendré par l'hydrolyse partielle de la cellulose) fonctionne le mieux au voisinage de la réaction naturelle presque neutre au tournesol ; il suffit de lui ajouter de très petites proportions d'acide ou d'alcali pour paralyser son action. L'amygdalinase et l'amygdalase, habituellement confondues sous le nom d'émulsine, qui accompagnent la cellase dans les amandes douces, diffèrent de cette cellase en ce que leur action est maxima en milieu franchement alcalin.

ARTHUS.

Glycosurie et saccharosurie chez l'homme sain consécutives à l'absorption de 100 grammes de saccharose; J. LE GOFF (*C. R.*, t. **152**, p. 1785-1787; 6.1911). — Le dosage du glucose et du saccharose dans l'urine éliminée par un sujet sain (de profession quelconque), quatre heures après absorption de 100 gr. de saccharose, montre que, dans tous les cas, il y a saccharosurie et élimination d'une quantité plus ou moins grande de glucose. La petite quantité de glucose que Tollens et Baisch ont trouvée dans toute urine humaine normale provenait probablement du sucre absorbé. P. CARRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 FÉVRIER 1911.

Présidence de M. HANRIOT, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. G. J. M. J. BOUVIER, administrateur délégué de Sociétés industrielles, 82, avenue de Breteuil, Paris.

M. DEMESSE, ingénieur-chimiste, 16, avenue de La Motte-Picquet, Paris.

M. de la MORINIÈRE, 111, boulevard Saint-Michel, Paris.

M. Ch. DUFRAISSE, 5, boulevard Arago, Paris.

M. E. J. A. CARRIÈRE, agrégé de l'Université, 20, rue de la Gendarmerie, à Sceaux (Seine).

Sont nommés membres non-résidents :

M. P. FRION, agrégé de l'Université, chimiste à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).

M. J. MARTINET, licencié ès sciences, 51, rue de la Ravinelle, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BOUDIN, docteur ès sciences, 3, avenue Trudaine, Paris, présenté par MM. HALLER et BAUER.

M. F. RICHARD, chef du Laboratoire des essais de la Pharmacie centrale des Hôpitaux, 33, rue de Poissy, Paris, présenté par MM. GRIMBERT et ANDRÉ.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Chaux, ciments, plâtre, de E. Leduc et G. Chenu.

Le lait, de L. Villain et F. Petit.

Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, de Merck.

Résumé of producer-gas investigations, de R. H. Fernald et C. D. Smith.

Physical and chemical properties of the petroleums of the San Joaquin Valley of California, de S. C. Allen et W. A. Jacobs.

Electrical accidents in mines, their causes and prevention, de H. H. Clark, W. D. Roberts, L. C. Ilsley et H. F. Randolph.

Relation between chemical constitution and physiological action, more particulary as exemplified by the arylarsonic acids, the alkamine esters, and the tropeines, de H. A. D. Jowett, D. Sc. et F. L. Pyman, Ph. D.

En elektrisk Lys-akkumulator, de Chr. Winther.

La Revue générale de Chimie pure et appliquée, de Jaubert.

M. Philippe fait hommage à la Société d'un exemplaire de sa thèse de Doctorat ès sciences physiques : *Recherches sur les matières sucrées supérieures dérivées du glucose.*

M. le Président annonce que la Société chimique a obtenu une médaille de grand prix à l'Exposition de Bruxelles.

Il annonce que M. Berger fera le samedi 16 mars, à 8 h. 1/2, devant la Société chimique, une Conférence sur *la décomposition et la stabilisation de la poudre B.*

Il informe la Société du décès de M. Eugène Caventou dont il résume la carrière scientifique dans les termes suivants :

« J'ai le regret d'annoncer à la Société le décès de M. Eugène Caventou, survenu le 8 février à l'âge de 88 ans. C'était un de nos plus ancien membres ; il avait été nommé en effet le 14 décembre 1858 à la 3e séance de notre Société dont il devait devenir pendant dix ans le trésorier.

« E. Caventou était né à Saint-Omer en 1823. Son père, l'illustre inventeur de la quinine, le dirigea de bonne heure vers la Chimie pharmaceutique et le fit entrer au laboratoire de Wurtz dont il devint l'ami et le compagnon jusqu'à sa mort.

« Sa première publication fut une étude du Carapa senegalensis qu'il lut à la Société chimique dans une de ses premières séances (25 janvier 1859), puis une autre sur l'écorce de cailcedra.

« Il espérait trouver dans ces deux substances, fébrifuges toutes deux, un alcaloïde analogue à la quinine. En réalité, il n'en isole que des principes amers, non azotés, et d'une activité thérapeutique médiocre.

« Sous la direction de Wurtz, les travaux de Caventou changèrent rapidement de direction ; il étudia les dérivés bromés des hydrocarbures en C^2.C^3 et C^4, montra l'isomérie du bromure d'éthyle bromé et du bromure d'éthylène en les convertissant en glycol, et au contraire l'identité de leurs dérivés bromés.

« La décomposition pyrogénée de l'alcool amylique lui fournit des hydrocarbures parmi lesquels il caractérisa l'acétylène, l'éthylène, le propylène et le butylène ; en convertissant ces corps en bromures, il en isola un bromure cristallisé correspondant à un nouvel hydrocarbure, le crotonylène, qu'il put du reste isoler à l'état de pureté. Il devait d'ailleurs retrouver, quelques années plus tard, ce même gaz parmi les produits de condensation du gaz comprimé.

« Il entreprit, en commun avec Willm, l'étude de l'oxydation de la cinchonine par le permanganate de potassium et en isola une substance neutre, la cinchoténine, un acide, l'acide carboxycinchonique et une base renfermant deux atomes d'hydrogène de plus que la cinchonine, l'hydrocinchonine qui préexiste vraisemblablement dans la cinchonine employée.

« A la mort de Wurtz, Caventou alla travailler au laboratoire municipal où il continua son travail sur la cinchonine avec Ch. Girard, et montra son isomérisation sous l'influence de l'acide oxalique à haute température ; il étudia les produits de décomposition de la quinine par la baryte et par l'acide sulfurique.

« Également en collaboration avec Ch. Girard, il entreprit des recherches sur l'action de l'azoxybenzide sur les amines pour la synthèse de diverses matières colorantes.

« Au début de sa carrière, Caventou avait pendant quelques années continué la direction de la pharmacie de son père, qu'il délaissa bientôt pour le laboratoire.

« Il ne brigua aucune situation officielle. L'Académie de médecine lui ouvrit ses portes en 1870 et le nomma président en 1897. Il avait été fait officier de la Légion d'honneur à l'occasion du cinquantenaire de la Société chimique.

« Il avait demandé qu'il n'y eût pas de discours à ses obsèques. Malgré cela, je n'ai pas cru devoir laisser partir un des plus anciens membres de la Société sans lui adresser ce dernier adieu. »

Le Président de la Société de chimie-physique invite les membres de la Société chimique à assister à la Conférence de M. P. Girard, sur *la Pression osmotique et le mécanisme de l'osmose. Exposé historique et critique.*

M. Valeur présente, au nom de M. le Dr Mestrezat, un ouvrage sur *le liquide céphalo-rachidien normal et pathologique*. L'auteur y fait une étude assez complète de l'humeur rachidienne normale, qui n'avait pas été faite jusqu'ici et tire des déductions intéressantes au sujet de sa nature : ce n'est ni une *sécrétion* vraie, ni un transsudat, mais un produit de *dialyse* pure et simple du plasma.

Enfin, dans la partie pathologique, M. Mestrezat a pu mettre en évidence dans les diverses affections une série de *syndromes chimiques* caractéristiques des états morbides correspondants, ce qui au point de vue pratique offre un intérêt immédiat.

Sur les équilibres chimiques en solution.

M. René Dubrisay avait, dans un travail antérieur, étudié la dissociation hydrolytique du chlorure de bismuth et cherché à déterminer dans l'état d'équilibre final obtenu, avec quelle approximation la loi d'action de masses se vérifiait. L'auteur avait reconnu que dans ce cas particulier, l'accord était assez satisfaisant mais que, néanmoins, la quantité $K = i \log C_{Bi} - i' \log C_{HCl}$ décroissait systématiquement en valeur absolue à mesure que la concentration augmentait (C_{Bi}, C_{HCl} désignent les concentrations de la liqueur en bismuth et en acide chlorhydrique, i et i' les coefficients d'ionisation).

M. Dubrisay croit pouvoir rattacher ce fait à des considérations de thermodynamique. Pour établir la loi d'action de masses, on est amené en effet à admettre l'additivité des propriétés energétiques. Cette hypothèse n'est controuvée par aucun fait expérimental dans le cas des systèmes gazeux : mais, en solution, si elle était exacte, la solubilité d'un corps dans un liquide ne serait pas modifiée par la présence d'un autre corps, ce qui généralement n'est pas exact. Grâce à ces considérations, l'auteur a pu de plus établir que l'addition dans un système de corps en équilibre d'un corps inerte au point de vue chimique, mais modifiant la solubilité de l'un des facteurs, devait déplacer l'équilibre dans un sens qu'il est possible de prévoir *a priori*.

Cette théorie se vérifie tout d'abord dans la décomposition hydrolytique du nitrate de bismuth. L'acétone qui diminue la solubilité du nitrate de bismuth dans l'eau favorise la dissociation de ce sel.

De même, le chlorure de sodium qui diminue la solubilité de l'acide succinique, favorise la précipitation du succinate de baryte ns l'action réversible de l'acide succinique sur l'acétate de ryte. Le chlorure de potassium produit un effet analogue mais

moins intense : c'est que ce sel diminue aussi la solubilité de l'acide succinique, mais beaucoup moins que le sel marin.

Sur la spartéine.

MM. Moureu et Valeur, poursuivant leurs recherches sur la spartéine, ont soumis cet alcaloïde à la dégradation suivant la méthode des méthylations ultimes d'Hofmann. Après six iodométhylations réalisées en cinq opérations, ils ont obtenu un carbure $C^{15}H^{20}$, le *spartéïlène*, que la réfraction moléculaire indique comme possédant six doubles liaisons.

MM. Moureu et Valeur établissent en outre, par une expérience directe, la stéréoisomérie des deux iodométhylates α et α' de spartéine. Par contre, ils reviennent sur la question de la symétrie de la spartéine qu'ils considèrent comme non démontrée.

Sur quelques combinaisons de l'acide silicotungstique.

M. Javillier a étudié les combinaisons que l'acide silicotungstique donne avec l'antipyrine et le pyramidon. Ces composés séchés à 30° répondent aux formules :

$$SiO^2, 12TuO^3, 2H^2O, 4C^{11}H^{12}N^2O, 7H^2O$$

et

$$SiO^2, 12TuO^3, 2H^2O, 3C^{13}H^{17}N^3O, 8H^2O$$

quelques-uns de leurs caractères physiques permettent de différencier les deux bases organiques.

La créatinine fournit un silicotungstate dont l'auteur donne également la formule et dont les caractères de solubilité sont ceux que M. Maillard a antérieurement indiqués.

Sur la composition et la solubilité du silicoduodécitungstate de créatinine.

M. L. C. Maillard, à propos de la communication de M. Javilliers sur divers silicotungstates, est heureux de constater que les résultats retrouvés par M. Javillier, en ce qui concerne la *solubilité* du silicoduodécitungstate de créatinine, concordent exactement avec ceux que M. Maillard a obtenus lors d'une série de recherches quantitatives exécutées en 1907 sur les divers corps azotés de l'urine humaine. (*Voir L. C. Maillard : Journ. de Physiologie et*

Pathol. génér., t. **11**, p. 201-203; 1909). Dans un mémoire publié en 1910, MM. L. C. Maillard et P. Clausmann (*Journ. de Physiologie et Pathol. génér.*, t. **12**, p. 183-196; 1910), qui s'étaient assurés que l'eau-mère du précipité de silicotungstate de créatinine retient encore 1 gr. par litre de *créatinine* en solution, ont en outre cherché la limite de précipitation de la créatinine par l'acide silicoduodécitungstique en solution assez fortement chlorhydrique. La dernière précipitation, très lente, avait lieu pour une dilution de 1/833; à la dilution de 1/850, on n'obtenait plus rien. Les auteurs ont établi l'inaptitude de la précipitation silicotungstique au dosage des bases de l'urine, au moins si l'on prétend y comprendre la créatinine.

En ce qui concerne la *composition* du silicoduodécitungstate de créatinine, M. L. C. Maillard peut à son tour corroborer les résultats de M. Javillier. Il pense également, depuis ses recherches rappelées plus haut, que ce silicotungstate doit comporter dans sa structure 4 molécules de créatinine ; mais il n'a pas publié de formule dans les mémoires cités, par la raison que voici :

Le dosage du complexe minéral, (SiO^2, $12TuO^3$) par simple calcination du silicoduodécitungstate de créatinine parfaitement cristallisé, lui avait bien fourni un chiffre de 85,36 0/0, alors que la formule :

$$SiO^2, 12TuO^3, 4C^4H^7N^3O, 2H^2O$$

prévoit pour SiO^2, $12TuO^3$ le chiffre théorique 85,36 0/0, précisément. La concordance est donc sur ce point d'une rigueur absolue, et il est certain que ce dosage du complexe SiO^2, $12TuO^3$ par calcination directe est, comme l'a signalé autrefois M. G. Bertrand, une opération analytique aussi remarquable par sa précision que par sa facilité.

Mais, d'autre part, la formule proposée comporte pour l'azote une teneur de 5,04 0/0 Or, M. L. C. Maillard n'avait pu obtenir, par la méthode Kjehldahl (attaque en présence de $0^{gr},40$ de sulfate de cuivre, $3^{gr},60$ de sulfate de potassium, et 5 gr. de phosphate disodique cristallisés, suivant la technique O. Folin) que 3,95 0/0 et 4,38 0/0 d'azote. La méthode Dumas n'avait donné que 4,26 0/0. En présence de ces chiffres d'azote, qui non seulement s'écartent du chiffre théorique attendu, mais divergent entre eux, M. L. C. Maillard s'était demandé s'il ne fallait attribuer ces irrégularités qu'à une technique défectueuse, ou si peut-être la présence du complexe minéral SiO^2, $12TuO^3$ ne serait pas de nature à apporter une *perturbation d'ordre chimique* dans le dosage de l'azote ?

L'auteur a laissé en suspens la question, dont la solution n'était pas indispensable à ses travaux, et qu'il n'a pas eu le loisir de reprendre jusqu'à présent.

Dans ces conditions, il a préféré s'abstenir de publier une formule ; il pense pourtant, en se fondant sur le dosage de SiO^2, 12 TuO^3, pouvoir se joindre à M. Javillier pour attribuer au silico-duodécitungstate de créatinine une formule à 4 molécules de base.

Sur l'action du chlore et du brome sur le déhydrodicarvacrol.

M. Cousin a étudié l'action du brome et du chlore sur le déhydrodicarvacrol : le brome lui a donné un dérivé dibromé $C^{20}H^{24}Br^2O^2$.

Avec le chlore, il a obtenu deux corps différents : l'action ménagée donne un déhydrodicarvacrol dichloré $C^{20}H^{24}Cl^2O^2$.

Avec un excès de chlore, il a obtenu un dérivé de formule brute $C^{20}H^{22}Cl^6O^2$ et qu'il envisage comme étant le tétrachlorure de la déhydrodicarvacroquinone dichlorée : ce dérivé aurait donc pour formule $C^{20}H^{22}Cl^2O^2 + 4Cl$.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 FÉVRIER 1912.

Présidence de M. Morel.

MM. L. Hugounenq et A. Morel présentent les résultats des recherches, qu'ils ont poursuivies sur la constitution des corps cristallisés, qu'ils ont obtenus par action du glycocolle sur l'hydrate chromique.

1° Le tétradérivé (corps lie vin), que l'analyse permet de considérer comme renfermant pour une molécule Cr^2 quatre molécules d'acide aminé et deux oxhydryles, ne renferme pas de NH^2 susceptibles d'entrer en réaction. En effet, l'acide acétique glacial, même à l'ébullition, l'anhydrique acétique, l'anhydride benzoïque, le chlorure d'acétyle, l'isocyanate de phényle, l'iodure de méthyle, le brome à froid, ainsi que HCl sec au-dessous de 210° sont sans action sur ce corps.

2° Dans ce composé, on pouvait se demander si les groupements NH^2 ne sont pas soudés avec COOH, sous la forme de peptides R-CO-NH-R, par l'intervention de l'oxyde de chrome. Les expériences démontrent qu'il n'en est pas ainsi. En effet, la diacipipérazine $CO<\begin{smallmatrix}NH-CH^2\\CH^2-NH\end{smallmatrix}>CO$ est sans action sur l'hydrate chromique, et la glycylglycine $COOH-CH^2-NH-CO-CH^2-NH^2$, si elle dissout l'oxyde de chrome en violet foncé, ne donne nullement naissance à un corps cristallisé vermillon ou lie de vin. De plus, lorsqu'on décompose le corps lie de vin par une solution d'HCl à froid, en se plaçant dans des conditions de concentration et de température qui ont permis à Fischer d'isoler le chlorhydrate de glycylglycine, on n'obtient pas de glycylglycine ou de peptide, mais seulement du glycocolle. Ce dernier corps paraît donc exister à l'exclusion de ses produits de condensation dans les composés chromés étudiés.

3° Il est vraisemblable que le COOH du glycocolle est fixé sur l'hydrate chromique, avec perte d'eau, à la façon dont le COOH des acides est fixé sur les alcools dans les éthers. En effet, bien que la réaction qui combine le glycocolle à l'hydrate chromique s'effectue au sein de l'eau, elle ne donne pas naissance à un sel de chrome puisque le métal y est dissimulé. C'est une réaction limitée et même rendue réversible par un excès d'eau, puisque le tétradérivé se détruit lentement par l'eau froide, avec mise en liberté de glycocolle et d'hydrate chromique envisagé comme un alcool. En milieu très dilué, les choses se passent comme si l'on assistait à une véritable saponification, tandis que, lorsque la concentration augmente, les corps séparés par l'action de l'eau tendent à se combiner, d'autant plus abondamment que la proportion d'eau diminue ;

4° Quant à l'hexadérivé (corps vermillon), que l'on peut considérer comme résultant de la soudure du glycocolle, par une sorte d'éthérification, sur les oxhydryles restant dans le corps lie de vin, puisque la simple action de l'eau à l'ébullition le saponifie en donnant naissance à du glycocolle et au corps lie de vin, sa formation présente une particularité intéressante. Elle est, en effet, limitée et plus abondante à partir du glycocolle synthétique qu'à partir du glycocolle provenant de l'hydrolyse des albumines, ce qui peut s'expliquer par l'hypothèse de l'intervention de la forme tautomère du glycocolle :

$$\underbrace{NH^3-CH^2-COO}$$

laquelle peut n'être pas également répartie dans le produit de synthèse et dans les différents échantillons de glycocolle naturel obtenu par hydrolyse des matières protéiques.

5° Les auteurs, en essayant de représenter par des formules la constitution de ces dérivés chromés, ont été arrêtés par une difficulté jusqu'ici insurmontable : c'est l'impossibilité de déterminer le poids moléculaire de ces corps, qui sont insolubles dans les dissolvants et qui ne donnent pas de dérivés solubles.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 41. — Relations d'isomorphisme dans la série organo-métallique — I. Dérivés des métaux trétravalents ; par M. Paul PASCAL.

[illegible]

On rapproche [illegible] terreux, en [illegible] les plus [illegible] les relations d'isomorphisme [illegible] son azotate, ses [illegible] du calcium, du baryum [illegible]

D'autre part, [illegible] lographiques, la tétravalence [illegible] rives organométalliques [illegible] dents. L'oxyde [illegible] terreux, l'existence d'un [illegible] d'un tétracétate [illegible] tétrasubstitués, le rapproche [illegible] l'étain, des métalloïdes et métaux [illegible] peut ajouter que le tableau [illegible] la plus généralement adoptée [illegible] le plomb dans ce dernier groupe [illegible]

Sans doute il n'a pas été préparé [illegible] logues aux fluosels dont l'isomorphisme [illegible] constituer la famille homogène [illegible] le zirconium et l'étain, mais l'existence des chloroplombe

$PbCl^6M^2$, les conditions un peu spéciales dans lesquelles fut préparé le fluoplombate acide PbF^8K^3H de Brauner (peut-être : $PbF^6K^2 + KF,HF$), donnent à penser que l'on pourra combler la lacune que nous signalons.

Je me propose aujourd'hui de compléter les analogies qui rapprochent le plomb tétravalent des éléments de la famille du carbone en étudiant les relations d'isomorphisme existant entre les dérivés organométalliques de cette famille.

Arzruni (1), à la demande de Polis, étudia dès leur apparition les caractères cristallographiques des dérivés tétraphénylés du silicium, de l'étain et du plomb. Tous ces composés se montrèrent cristallisés dans le système quadratique, et les rapports des axes de la forme fondamentale furent trouvés presque les mêmes pour les dérivés stannique et plombique, tandis que le dérivé silicié s'écartait nettement, quoique faiblement, des deux autres organométalliques.

Des mesures faites sur des cristaux microscopiques m'ont permis de vérifier ces résultats, qui classent un peu à part le silicium-tétraphényle, et permettent d'expliquer certaines particularités des résultats qui vont suivre.

Il s'agissait maintenant de savoir si ces corps ayant même constitution et sensiblement même forme cristalline pouvaient former des cristaux mixtes en toutes proportions.

Dans ce but, j'ai déterminé les courbes de fusion des mélanges binaires de ces trois corps, courbes qui promettaient d'être d'autant plus intéressantes que les points de fusion des corps purs sont presque les mêmes.

L'opération a d'abord été faite dans un courant d'anhydride carbonique assez lent pour éviter les pertes par sublimation particulièrement marquées pour le silicium-tétraphényle ; il a été reconnu depuis que cette précaution n'était pas indispensable, à cause de l'inaltérabilité relative de ces corps à l'air, tant qu'on ne dépasse pas beaucoup leur température de fusion.

Dans tous les cas, le refroidissement, grâce à une bonne agitation, a progressé de façon régulière sans présenter le moindre arrêt caractérisant la formation d'un eutectique et par suite l'existence d'une lacune dans la série des cristaux mixtes. De son étude, on a conclu aux valeurs suivantes des températures de solidification commençante et finissante (1).

(1) *D. ch. G.*, t. **19**, p. 1013 ; t. **20**, p. 3331 ; t. **22**, p. 2917.
(2) Bien entendu, ces valeurs méritent l'épithète « corrigées ».

I. — *Mélanges de silicium-tétraéthyle et d'étain-tétraéthyle*

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	25.00	[illegible]	[illegible]
[illegible]	37.50	[illegible]	223.1
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	100.00	[illegible]	[illegible]

II. — *Mélanges de silicium-tétraéthyle et de plomb-tétraéthyle.*

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	13.00	[illegible]	[illegible]
[illegible]	25.00	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	62.50	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	71.43	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	90.91	[illegible]	[illegible]
[illegible]	100.00	[illegible]	[illegible]

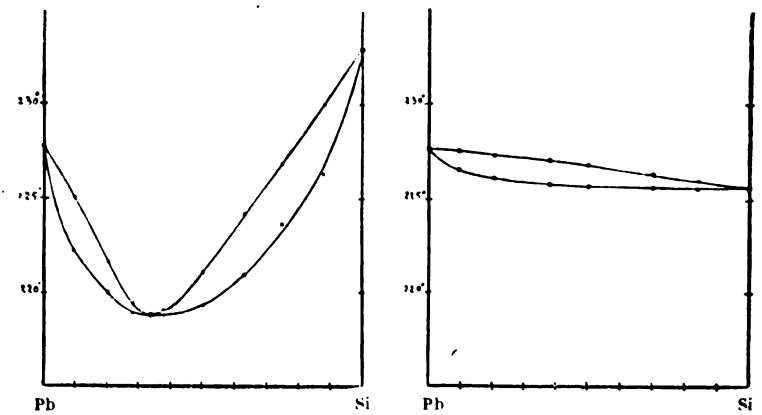
III. — *Mélanges de plomb-tétraéthyle et d'étain-tétraéthyle.*

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
100.00	0	[illegible]	[illegible]
83.34	16.66	[illegible]	[illegible]
65.00	35.00	[illegible]	[illegible]
50.00	50.00	[illegible]	[illegible]
37.50	62.50	[illegible]	[illegible]
20.00	80.00	[illegible]	[illegible]
9.09	90.91	[illegible]	[illegible]
0	100.00	[illegible]	[illegible]

Les courbes de fusion, qui traduisent graphiquement ces tableaux, se rattachent à deux types distincts.

Pour les mélanges contenant du silicium-tétraphényle, le *solidus* et le *liquidus* présentent une ordonnée minima à laquelle ils se raccordent tangentiellement. Cette particularité est offerte par les mélanges de silicium- et étain-tétraphényle contenant 33 0/0 du dérivé silicié, et par les mélanges de silicium- et plomb-tétraphényle où il y en a 34 0/0. Aux températures respectives de 221° et 218°,8, ces deux mélanges se solidifient à température constante, en laissant déposer des cristaux ayant même composition que le liquide restant.

Pour les mélanges de plomb-tétraphényle et d'étain-tétraphényle le *solidus* et le *liquidus* relient entre eux, sans présenter de maximum ni de minimum, les points de fusion des deux constituants; à chaque instant les cristaux formés par refroidissement sont plus riches en plomb que le liquide restant.



Mélange de $Pb(C^6H^5)^4$ et $Si(C^6H^5)^4$. Mélanges de $Pb(C^6H^5)^4$ et $Sn(C^6H^5)^4$.

Nous représentons ici les courbes relatives aux mélanges du plomb-tétraphényle avec les deux autres dérivés organo-métalliques.

On peut y voir l'influence spécifique du silicium-tétraphényle, cristallographiquement différent des deux autres corps étudiés, et dont la présence confère aux mélanges binaires les caractères limites des mélanges qui forment deux séries de cristaux mixtes séparés par une lacune, et capables de fournir un mélange eutectique (1).

(1) J'ai vérifié incidemment que le silicium-tétraphényle ne donne pas une

En résumé, les dérivés organo-métalliques du silicium, de l'étain et du plomb ont même constitution, des formes cristallines très voisines, et peuvent former des cristaux mixtes où ils se mélangent en toute proportion ; ils méritent donc d'être considérés comme isomorphes, au sens le plus strict du mot, et les expériences précédentes fourniront, par suite, un argument de plus à ceux qui veulent rapprocher le plomb des métalloïdes et métaux tétravalents.

Faculté des Sciences de Lille.

N° 42. — Dosage de l'acide formique seul ou en mélange avec ses homologues, au moyen du permanganate de potassium en milieu alcalin ; par M. A. FOUCHET.

(19.2.1912)

Parmi les méthodes préconisées pour le dosage de l'acide formique, il n'en est point, jusqu'ici, de bien précise ni de bien rapide.

Celle que Duclaux a imaginée pour les recherches biologiques, basée sur la distillation fractionnée d'une solution acide, est excellente mais délicate à conduire ; elle exige, en outre, des solutions dont le titre est compris entre 1 et 2 0/0.

Parmi les autres, la plus simple est certainement celle indiquée, en 1859 par Péan de Saint-Gilles (1) basée sur l'oxydation de l'acide formique en milieu alcalin.

Le permanganate est ajouté à la solution alcaline chaude de formiate jusqu'à coloration rose. Lieben (2) formule plus tard la réaction ainsi :

$$3HCOONa + 2MnO^4K \rightarrow 2MnO^2 + CO^3Na^2 + CO^3NaH$$

mais n'apporte aucun perfectionnement notable à la technique du dosage, ce qui pourtant semblait nécessaire, la présence du MnO^2 précipité étant un obstacle à l'appréciation nette de la fin de la réaction.

Jones (3), pour obvier à cet inconvénient, propose d'effectuer la réaction en présence d'un excès de MnO^4K et de titrer cet excès au moyen d'acide oxalique après acidification préalable de la liqueur.

série ininterrompue de cristaux mixtes avec la triphénylphosphine, de constitution différente.

(1) Péan de Saint-Gilles. *Annales Ch. et Ph.* (3), p. 55.

(2) Lieben, *Mon. f. Chem.*, p. 14.

(3) Jones, *Am. ch. J.*, (3), p. 17.

Tous ces auteurs sont d'accord pour déclarer cette méthode inapplicable dans le cas d'un mélange d'acide formique avec ses homologues supérieurs.

Cette dernière assertion est exacte ainsi que nous l'avons vérifié si l'on opère comme ils l'indiquent, mais en étudiant de plus près la réaction, nous avons pu réaliser des conditions de concentration, de température et de temps pour lesquelles l'acide formique seul est oxydé en présence des acides acétique, propionique, etc.

Le mode opératoire auquel nous nous sommes définitivement arrêté se rapproche de celui utilisé pour l'évaluation, en milieu alcalin, de la matière organique des eaux.

Solutions nécessaires.

1° Permanganate de potassium à 5 gr. par litre (1 cmc = $1^{mg},25$ d'O) ;

2° Carbonate de soude cristallisé à 50 gr. par litre ;

3° Solution : sulfate ferreux ammoniacal 20 gr. ; acide sulfurique 30 gr. ; eau q. s. pour un litre ;

4° Acide sulfurique à 50 0/0 en volume.

Dans deux fioles d'Erlenmeyer, on introduit 40 cc. de la solution de carbonate et 20 cc. de solution de permanganate. On ajoute dans l'une $0^{gr},05$ du produit à essayer dissous dans un peu d'eau et dans l'autre la même quantité d'eau pure ; elle sert de témoin. Si le formiate n'existe qu'en petite quantité dans le mélange, on peut avantageusement, tout en ne dépassant pas le volume total de liquide indiqué, employer une solution de MnO^4K plus diluée (1 0/00) (1). Les deux fioles sont maintenues pendant *trois minutes* dans l'eau bouillante d'un bain-marie de façon à les porter vers 80°.

Au bout de ce temps, on les refroidit, puis on verse dans chacune d'elles 20 cc. d'acide sulfurique dilué et 50 cc. de la solution de sulfate ferreux. L'excès de ce dernier sel est déterminé dans chaque fiole avec la solution de permanganate à 5 0/00.

La différence entre les volumes de permanganate versés dans chaque fiole pour obtenir la coloration rose représente la quantité de MnO^4K dont l'oxygène s'est porté sur l'acide formique d'après la réaction :

$$3(HCOOH) + 3O = 3CO^2 + 3H^2O$$

bien qu'en réalité celle effectivement disparue sous l'influence

(1) Si l'on n'a aucune idée de la teneur en acide formique, on pourra toujours par un essai préalable déterminer approximativement la quantité à employer.

réductrice des 3 molécules de formiate, correspond à 5 atomes d'oxygène ainsi qu'un dosage direct l'indique (1).

On voit, en effet, que si d'une part les deux molécules de MnO^4K fournissent 5 atomes d'oxygène dont 3 seulement servent à oxyder le formiate, les deux autres se portant sur les $2MnO$ pour former $2MnO^2$ (2) ; d'autre part, ces $2MnO^2$ en milieu acide libèrent leurs deux atomes d'oxygène pour oxyder le sulfate ferreux comme le ferait du permanganate non utilisé.

De sorte que dans l'ensemble de ce dosage par différence, on n'évalue que la quantité de MnO^4K correspondant à 3 atomes d'oxygène, par suite à 3 molécules de HCO^2H.

Chaque centimètre cube de notre liqueur de permanganate correspond à $1^{mg},25$ d'O (5/64 d'atome) soit à 5/64 de molécule d'acide formique ou en poids $3^{mg},51$.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Formiate de sodium seul.	1	2	3
	gr	gr	gr
Quantité introduite avec le permanganate ..	0,020	0,050	0,100
Quantité trouvée	0,0193	0,0491	0,097

Sels mélangés.	1	2	3	4
Formiate de sodium.....	1	1	0,150	0,030
Acétate de sodium.....	·	1	0,350	1
Propionate de sodium.....	1		»	·
Butyrate de sodium.....	»	·	0,500	1
Valérianate de sodium	·	1	1	
Succinate de sodium.....	1	1	·	

Ces divers mélanges ont été mis en solution dans 100 cc. d'eau et la prise d'essai sur laquelle on a fait agir le permanganate était de 5 cc. :

	1.	2.	3.	4.
Quantité de formiate correspondante.	0,050	0,050	0,0075	0,0015
Quantité trouvée	0,0193	0,0198	0,0076	0,0016

Pour les deux derniers dosages, la solution de permanganate à 5 0/00 a été remplacée par une solution à 1 0/00 et celle de sulfate ferreux, diluée dans les mêmes proportions, c'est-à-dire étendue au 1/5.

La lecture de ces tableaux montre la rigueur de la méthode, que

(1) Le précipité de MnO^2 a été séparé par filtration sur amiante et le permanganate en excès dosé dans la liqueur limpide.

(2) Ou l'un de ses dérivés : manganite de manganèse, par exemple.

l'acide soit seul ou en mélange avec ses homologues supérieurs, ces derniers pouvant être en proportion élevée vis-à-vis de lui.

Remarquons que l'acide formique correspondant aux deux dernières prises d'essai varie de 1 à 5 milligr. ; aucune des méthodes existantes ne permet le dosage d'aussi faibles quantités.

Aussi la méthode que nous venons d'indiquer, et que nous préconisons, semble-t-elle toute désignée pour les recherches de chimie végétale et de microbiologie où l'on peut avoir intérêt à suivre les quantités d'acide formique formées ou disparues au cours du développement des plantes supérieures et des microbes.

(Faculté des sciences de Rennes. Laboratoire du Dr Perrier.)

N° 43. — Dérivés halogénés de l'oxyde de phényle ; par MM. A. MAILHE et M. MURAT.

(9.2.1912)

Dans une série de communications parues dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, l'un de nous a montré avec M. P. Sabatier (1) que la thorine possédait un pouvoir catalyseur de premier ordre permettant d'effectuer un grand nombre de synthèses : carbures éthyléniques, amines, thiols, oxydes phénoliques simples et mixtes, éthers-sels, aldéhydes, etc. M. Senderens (2) a utilisé ce catalyseur pour effectuer la décomposition des acides selon une méthode décrite par Squibb (3) pour la préparation de l'acétone ordinaire à partir de l'acide acétique, en présence de carbonate de baryum, et il l'a appliqué à la préparation des cétones symétriques et des cétones mixtes. L'un de nous (4) avait montré en 1907 que l'oxyde de zinc, l'oxyde de chrome etc., permettaient d'obtenir les cétones symétriques à partir des acides. Gaudion (5) a pu préparer à l'aide de la thorine les N-alcoylpipéridines.

Parmi les nombreuses synthèses effectuées par la thorine, l'une des plus précieuses paraît être la transformation du phénol et de

(1) P. Sabatier et A. Mailhe, *C. R.*, t. **148**, p. 898 et 1734 ; t. **150**, p. 823 et 1217 ; t. **151**, p. 359 et 492 ; t. **152**, p. 358, 494, 669, 1044, 1212.

(2) Senderens, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **5**, p. 903 ; 1909.

(3) Squibb, *Journal of the Soc. of Chem. Industry*, t. **14**, p. 506 et t. **15**, p. 612 ; 1901.

(4) Mailhe, *Mémoire à l'Académie des Sciences*, de Toulouse (15 décembre 1907). — *Chemiker Zeitung*, février 1909.

(5) Gaudion, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **9**, p. 417 ; 1911.

ses homologues, les crésols, en oxydes phénoliques correspondants, suivant la réaction :

$$2C^6H^5OH = H^2O + C^6H^5OC^6H^5$$

On sait avec quelle difficulté l'on obtient l'oxyde de phényle par la distillation sèche du phénate d'aluminium ou du benzoate de cuivre et l'on comprend que l'étude de ce corps soit très incomplète.

Nous avons pu préparer une très grande quantité de ce composé environ 1 kilog) en appliquant la méthode de la thorine et nous avons préparé ses dérivés chlorés et bromés.

Jusque dans ces derniers temps, la littérature chimique n'a fait mention que du dérivé bibromé de l'oxyde de phényle (1). Récemment, Cook (2) a préparé le dérivé tétrabromé.

1° *Oxyde de phényle monochloré* $C^6H^5OC^6H^4Cl$.

Lorsqu'on dirige à froid un courant de chlore sur une solution tétrachlorocarbonique d'oxyde de phényle, en présence d'un peu d'iode qui favorise la réaction, on constate un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Après une demi-heure de chloruration, on lave le liquide avec une lessive de potasse faible pour enlever le chlore et l'acide chlorhydrique dissous. Après enlèvement du tétrachlorure de carbone, le liquide restant est soumis à la distillation fractionnée. On obtient trois fractions importantes :

L'une distillant de 250 à 270°.
La seconde distillant de 270 à 300°.
La troisième distillant au-dessus de 300°.

La première est constituée par de l'oxyde de phényle non transformé, entrainant une faible proportion de dérivé monochloré. Il a été, par la suite, soumis à une chloruration plus complète.

La seconde portion a été soumise à une rectification méthodique et soignée. Après une dizaine de distillations fractionnées, on a obtenu une seule fraction très importante distillant exactement de 284 à 285° à la pression ordinaire. Ce composé unique de 270 à 300° présente les constantes suivantes :

$D_{15} = 1,2026$; $n_D = 1,569$; d'où R_D mesuré, 58 ; R_D calculé, 57.5 pour le dérivé monochloré.

Dosage du chlore. — Prise d'essai, 2gr,3877 ; Cl trouvé, 0gr,392. — Cl 0/0 : trouvé, 16.5 ; calculé, 17.2 pour le dérivé monochloré.

1 *D. ch. G.*, t. 14, p. 191 et t. 15, p. 1124.
2 Cook. *American chem. Soc.*, t. 33, p. 251 ; 1911.

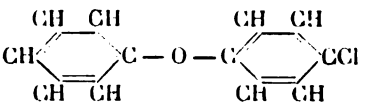
Ce liquide est donc le *dérivé monochloré de l'oxyde de phényl* $C^6H^5OC^6H^4Cl$.

C'est un corps incolore au moment de sa préparation, qui bo sans décomposition notable à la pression ordinaire. Il est stab vis-à-vis du nickel à 350°. Mais, si on l'y dirige en même tem que de l'hydrogène, il se décompose en oxyde de phényle et aci chlorhydrique suivant la réaction :

$$C^6H^5OC^6H^4Cl + H^2 = HCl + C^6H^5OC^6H^5$$

Il réagit lentement sur le magnésium pour donner un orga magnésien mixte qui pourra être le point de départ d'un gra nombre de synthèses.

D'après toutes les analogies, le chlore s'est placé en para rapport à l'atome d'oxygène, et le dérivé monochloré unique obte a pour constitution :



D'ailleurs, l'oxygène réagit sur l'organomagnésien en donn une masse pâteuse que l'eau acidulée décompose. Le liquide éth surnageant, soumis à la distillation, abandonne une petite quant d'un corps solide cristallisé fondant à 85°. C'est l'éther monopl nylique de l'hydroquinone, $C^6H^5O.C^6H^4OH$. Ce fait démontre b que le chlore s'est placé en para par rapport à l'atome d'oxygè

2° *Oxyde de phényle dichloré* $C^6H^4Cl.O.C^6H^4Cl$.

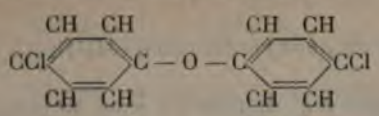
La troisième portion provenant du fractionnement du liqu chloré, qui distillait au-dessus de 300°, conduit, après une distil tion très serrée, à un seul composé distillant de 312 à 314° à pression ordinaire. Les constantes de ce corps relativement t stable sont les suivantes :

$D_{14} = 1,3164$; $n_D = 1,611$; R_D mesuré, 62.8; R_D calculé, 62.2 pour le dé dichloré.

Analyse. — Prise d'essai, 1gr,814 ; Cl trouvé, 0gr,514. — Cl 0/0 : trouvé, 2 calculé, 29.2 pour le dérivé dichloré.

Ces constantes et l'analyse montrent que c'est le dérivé dichl

de l'oxyde de phényle dans lequel les deux atomes de chlore sont placés symétriquement dans les deux noyaux :



Nous avons essayé de démontrer que les 2 atomes de chlore étaient ainsi placés. En faisant réagir l'iodure de méthyle et ce dérivé dichloré en présence de sodium (méthode Fittig et Tollens) nous espérions obtenir l'oxyde de para-crésyle ; mais le dichlorure d'oxyde de phényle a refusé de réagir. Néanmoins, nous pensons que par analogie avec le dérivé dichloré du diphényle par exemple, les deux atomes de chlore sont dans la position que nous avons indiquée.

3° *Oxyde de phényle monobromé.*

L'action du brome sur l'oxyde de phényle en solution dans le tétrachlorure de carbone ou dans le sulfure de carbone, en présence d'iode, se produit très régulièrement. On constate un abondant dégagement de gaz bromhydrique. Après traitement à la soude pour enlever l'acide et le brome en excès, on distille le solvant. Puis le résidu liquide est distillé d'abord sous pression réduite; on opère ainsi un premier fractionnement en trois parties :

L'une distillant à une température inférieure à 18° sous 30 mm.
La seconde distillant de 180° à 210°.
La troisième distillant au-dessus de 210°.

Cette première distillation sous 30 mm. de pression est nécessaire pour éviter la décomposition des dérivés bromés, qui se produit lorsqu'on opère sur une trop grande masse de liquide.

Chaque portion peut être ensuite reprise et distillée à la pression ordinaire sans que l'on constate une décomposition notable.

La première fraction est constituée par de l'oxyde de phényle non transformé ayant entraîné un peu de produit bromé.

La seconde portion, soumise au fractionnement, a fourni un liquide incolore bouillant à 305° sous la pression ordinaire. Comme dans le cas du dérivé chloré, il est unique. C'est l'*oxyde de phényle parabromé* $\underset{(1)}{C^6H^5}O\underset{(4)}{C^6H^4}Br$. Ses constantes sont :

$D_4 = 1,4493$; $n_D = 1,621$; R_D mesuré, 60.3 ; R_D calculé, 60.2.

Analyse. — Prise d'essai, 0gr,212 ; Br trouvé, 0gr,067. — Br 0/0 : trouvé, 31,56, calculé, 32.1.

Comme le chlorure d'oxyde de phényle, le bromure est très stable. Il réagit sur le magnésium en donnant un organo mixte.

4° *Oxyde de phényle bibromé* $C^6H^4Br.O.C^6H^4Br$.

Le liquide passant à la distillation sous 30 mm., à une température supérieure à 210°, s'est pris en une masse cristalline. Cette masse a été essorée à la trompe pour la débarrasser complètement des traces de dérivé monobromé qu'elle pouvait retenir. Nous avons ainsi obtenu plus de 20 grammes de composé qui a été soumis à la distillation, sous la pression ordinaire. Il passe entièrement à 338-340°. Les cristaux fondent à 53°.

Analyse. — Prise d'essai, 1gr,451; Br trouvé, 0gr,696. — Br 0/0 : trouvé, 47.9; calculé, 48.7.

C'est l'*oxyde de phényle bibromé* $C^6H^4Br.O.C^6H^4Br$, analogue à l'oxyde de phényle dichloré.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas poussé plus loin nos investigations. Les dérivés polybromés ou polychlorés nous ayant paru sans intérêt, nous n'avons pas cherché à les isoler.

Les dérivés halogénés de l'oxyde de phényle que nous venons de faire connaître n'avaient jamais été préparés jusqu'à ce jour, sauf le dérivé bibromé qui a été décrit avec un point d'ébullition trop élevé.

Ces dérivés sont relativement très stables, et les monosubstitués réagissent sur le magnésium en milieu éthéré. Ils pourront donner lieu à des condensations que nous nous proposons d'étudier.

N° 44. — Action du chlore et du brome sur le déhydrodicarvacrol; par M. H. COUSIN.

(23.2.1912.)

Dans un travail antérieur (1), nous avons indiqué, M. Hérissey et moi, un procédé permettant de préparer facilement le déhydrodicarvacrol qui avait été seulement signalé par Dianine. Ce procédé, que nous avions déjà employé pour la préparation du dithymol, du déhydrodi-eugénol et du déhydrodiisoeugénol, consiste essentiellement

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 7, p. 664; 1910.

meant à oxyder le carvacrol en solution aqueuse par le perchlorure de fer :

$$2C^{20}H^{26}O - O = C^{20}H^{26}O^2 - H^2O$$

Carvacrol — Dihydrocarvacrol

J'ai repris l'étude de ce phénol et je décrirai aujourd'hui les produits obtenus dans l'action du brome et du chlore sur le dihydrocarvacrol.

Avec le brome, j'ai préparé un dérivé dibrome $C^{20}H^{24}Br^2O^2$; avec le chlore j'ai obtenu un corps dichloré $C^{20}H^{24}Cl^2O^2$ et de plus un dérivé d'addition chloré $C^{20}H^{22}Cl^2O^2 - HCl$ dont j'établirai plus loin la nature.

Dihydrodicarvacrol dibromé. Préparation : 35gr,34 de dihydrocarvacrol $C^{20}H^{26}O^2 - 2H^2O$ (10 0 du poids moléculaire) sont mis en suspension dans 50 cc. de chloroforme, puis j'ajoute peu à peu 3gr,2 de brome (4 atomes de brome pour 1 mol. de phénol) également dilué dans le chloroforme. Le brome est absorbé ; au bout de vingt-quatre heures de contact, j'évapore le chloroforme qui laisse un résidu cristallisant bientôt ; celui-ci est purifié par cristallisations dans l'alcool à 90° chaud.

Propriétés. — J'obtiens ainsi des cristaux prismatiques assez volumineux, de couleur blanc jaunâtre, insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis, peu solubles dans l'alcool à froid, plus solubles à chaud, très solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine. Leur point de fusion est 179-180° corr.

Analyses. — I. Les dosages de brome ont donné : I. Substance 0gr,422 ; AgBr 0gr,302. — Trouvé : Br 0 0, 35,09 — II. Substance 0gr,484 ; AgBr 0gr,347. Trouvé : Br 0 0, 34,96. — Calculé pour $C^{20}H^{24}Br^2O^2$: Br 0 0, 35,08.

C'est donc un dérivé dibromé du dihydrodicarvacrol, dérivé qui se forme dans la réaction suivante :

$$C^{20}H^{26}O^2 - 4Br = C^{20}H^{24}Br^2O^2 - 2HBr$$

Il est isomère du dithymol dibromé que nous avons décrit antérieurement M. Hérissey et moi [1].

Le dithymol dibromé, traité par un excès de brome, donne un produit rouge de formule $C^{20}H^{22}Br^2O^2$ qui est une dithymoquinone dibromée ; j'ai essayé l'action d'un excès de brome sur le dérivé dibromé du dihydrodicarvacrol et je n'ai pu obtenir la quinone correspondante ; après évaporation du brome, il reste le corps pri-

1 *Bul. Soc. chim.* 4e s. t. 3, p. 587 ; 1908.

mitif. D'autres oxydants, AzO^3H, PbO^2, donnent avec la solution chloroformique du phénol bromé des solutions rouges, mais il m'a été impossible d'isoler la quinone à l'état cristallisé.

Action du chlore. — L'action du chlore sur le déhydrodicarvacrol donne deux corps différents, suivant qu'on fait agir sur une molécule du phénol quatre atomes de chlore ou un excès de ce corps ; dans le premier cas, on a un dérivé dichloré, dans le deuxième, un dérivé d'addition de la quinone chlorée.

Déhydrodicarvacrol dichloré. — Pour obtenir ce corps, il est nécessaire de faire réagir le chlore dans la proportion de 4 atomes sur une molécule du phénol et d'éviter un excès de chlore; le meilleur moyen est de préparer une solution de chlore dans le chloroforme, d'ajouter une solution d'iodure de potassium, enfin de déterminer avec une solution décinormale d'hyposulfite de sodium l'iode mis en liberté, ce qui donne le chlore libre; en prélevant un volume convenable de solution, on saura exactement le poids de chlore ajouté.

A 10 gr. de déhydrodicarvacrol mis en suspension dans 50 cc. de chloroforme, j'ajoute $4^{gr},26$ de chlore en solution chloroformique ; on laisse en contact douze heures, puis le chloroforme est agité avec de la soude diluée qui enlève le phénol chloré. La solution alcaline recueillie est précipitée par l'acide acétique; il se forme un dépôt d'abord amorphe, mais qui prend bientôt l'aspect cristallin ; on purifie par cristallisation dans l'alcool à 90° chaud additionné d'un peu d'eau.

Propriétés. — Cristaux prismatiques, de couleur blanc jaunâtre, ressemblant au dérivé bromé.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, peu soluble dans l'alcool dilué à froid, plus soluble à chaud, soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine ; il fond à 163-164° (corr.).

Analyses : Dosages de chlore. — I. Substance, $0^{gr},535$; AgCl, $0^{gr},4138$; d'où Cl 0/0, 19,12. — II. Substance, $0^{gr},412$; AgCl, $0^{gr},321$; d'où Cl 0/0, 19.25. — Calculé pour $C^{20}H^{24}Cl^2O^2$: Cl = 0/0, 19.35.

C'est donc un déhydrodicarvacrol dichloré, isomère du dithymol dichloré, que j'ai décrit antérieurement.

Dans le but d'arriver à une quinone dichlorée, j'ai essayé l'action de divers oxydants (brome, acide azotique, bioxyde de plomb) sur la solution chloroformique du corps décrit ci-dessus. Certains oxydants, surtout PbO^2, donnent des solutions rouges, mais je n'ai pu en isoler aucun corps cristallisé analogue à la dithymoquinone dichlorée.

Deuxième dérivé chloré. — Ce dérivé est obtenu en traitant le déhydrodicarvacrol par un excès de chlore. Dans 10 gr. de phénol mis en suspension dans 50 cc. de chloroforme, je fais passer un courant de chlore jusqu'à ce que la liqueur soit colorée en jaune, en évitant, toutefois, un trop grand excès du réactif; la solution chloroformique est distillée et le résidu abandonné à lui-même cristallise au bout de quelques jours. Le produit cristallin est repris par l'alcool à 95° chaud et, par refroidissement, le corps se dépose à l'état pur.

Propriétés. — Cristaux prismatiques de couleur jaune d'or, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles à chaud, solubles dans l'éther, très solubles dans le chloroforme, la benzine et l'acétone. Il est insoluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines; chauffé, il se décompose avec dégagement de bulles gazeuses vers 155-156°.

Analyses. — Combustions: I. Substance, 0gr,311 : CO^2, 0gr,595; H^2O, 0gr,1355; d'où C 0/0, 47,68 ; H, 4,41. — II. Substance, 0gr,103 : CO^2, 0gr,703; H^2O, 0gr,162; d'où C 0/0, 47,56; H, 4,46.

Dosages de chlore. — I. Substance, 0gr,232 ; AgCl, 0gr,392, d'où Cl 0/0, 41,70. — II. Substance, 0gr,282 ; AgCl, 0gr,473 ; d'où Cl 0/0, 41,46. — Calculé pour $C^{20}H^{18}Cl^6O^2$: C 0/0, 47,33 ; H, 4,33 ; Cl, 42,01.

Les chiffres de chlore sont un peu inférieurs à la théorie parce que le corps perd facilement une partie de cet élément.

Quelle est la véritable nature de ce composé ?

Les analyses montrent qu'il contient six atomes de chlore, mais quatre de ces atomes sont fixés d'une manière peu solide sur le noyau aromatique, car ils sont facilement enlevés par l'action des réducteurs, même les plus faibles. C'est ainsi que la solution alcoolique, qui est jaune, agitée avec de la poussière de zinc, perd lentement sa couleur et, après évaporation, il reste un résidu blanc jaunâtre qui est du déhydrodicarvacrol dichloré. En présence d'une solution alcoolique d'anhydride sulfureux additionnée de poussière de zinc, la décoloration est immédiate; après filtration et évaporation, il reste un résidu qui, purifié, donne des cristaux fusibles à 158-159° et analogues au phénol dichloré.

Dosage de chlore. — Substance, 0gr,200; AgCl, 0gr,160; d'où Cl 0/0, 18,92. — Calculé pour $C^{20}H^{16}Cl^4O^2$; Cl 0/0, 19,35.

Donc le dérivé jaune donne facilement, sous l'influence des réducteurs, le déhydrodicarvacrol dichloré, c'est-à-dire qu'il perd 4 Cl et fixe 2H. Ce fait, joint à l'insolubilité du dérivé jaune dans la soude qui indique que le caractère phénolique a disparu, m'ont

amené à considérer le deuxième dérivé chloré comme ayant pour formule $C^{20}H^{22}Cl^2O^2 + 4Cl$; c'est donc, à mon avis, le tétrachlorure de la déhydrodicarvacroquinone dichlorée, quinone que je n'ai pu isoler mais qui forme avec le chlore un dérivé chloré d'addition.

Je rappellerai que, dans un travail antérieur, j'ai décrit un dichlorure de la dichlorodithymoquinone, corps ayant pour formule $C^{20}H^{22}Cl^2O^2 + 2Cl$ et qui est obtenu dans l'action d'un courant de chlore en excès sur une solution chloroformique de dithymol.

En résumé, dans ce travail, j'ai préparé le déhydrodicarvacrol dibromé, le déhydrodicarvacrol dichloré et un tétrachlorure de la déhydrodicarvacroquinone dichlorée.

N° 45. — Action des aldéhydes anisique et pipéronylique sur le dérivé monosodé du cyanure de benzyle ; par M. F. BODROUX.

(29.2.1912)

I. — *Aldéhyde anisique.*

Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, renfermant 90 gr. d'éther anhydre et le dérivé sodé qui résultait de l'action de 30 gr. de cyanure de benzyle sur 12 gr. d'amidure de sodium, j'ai fait tomber, goutte à goutte, 30 gr. d'aldéhyde anisique. Celle-ci a énergiquement réagi et l'éther a laissé déposer un composé solide rougeâtre. L'introduction du liquide terminée, j'ai, après un quart d'heure de repos, traité par l'eau glacée le contenu du ballon. Dans ces conditions, le solide qu'il renfermait a disparu et j'ai obtenu deux couches liquides ; l'inférieure, aqueuse, est colorée en jaune, la supérieure, éthérée, contient le cyanure de benzyle qui n'a pas réagi et le nitrile complexe formé.

La solution aqueuse, après décantation, a été acidulée par HCl : il s'est précipité un solide, blanc, volumineux. Celui-ci après dessication pesait 7 gr. Il a cristallisé dans un mélange à parties égales d'eau et d'alcool en longues aiguilles blanches fusibles à 184°.

Ce corps est l'*acide anisique*.

Analyse. — Substance, 0gr,264 ; CO^2, 0gr,616 ; H^2O, 0gr,120 ; d'où, trouvé : C 0/0, 63,63 ; H, 5.05. — Calculé pour $C^6H^4<^{COOH}_{OCH^3}$, C 0/0, 63,15 ; H, 5.26.

La solution éthérée, après plusieurs lavages à l'eau, a été recueillie. Par évaporation elle a abandonné un solide blanc, lequel,

après avoir été séparé du liquide huileux qui l'imprègne, a été purifié par des cristallisations dans l'alcool éthylique.

Ce composé (poids obtenu : 23 gr.) qui se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques, fusibles à 93-94°, est le *nitrile α-phénylparaméthoxycinnamique* :

$$\underset{(1)}{CH^3-O}-\underset{(4)}{C^6H^4}-CH=\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}-CN$$

Analyse. — Substance, 1gr,005 et 0gr,995; NH^3 formé, 0gr,068 et 0gr,070. — Trouvé : N 0/0, 5.64 et 5.80. — Calculé pour $C^{16}H^{13}NO$: N 0/0, 5.91.

Pour identifier ce composé avec celui que Frost (1) a préparé antérieurement par une autre méthode, je l'ai transformé en l'acide correspondant :

$$\underset{(4)}{CH^3-O}-\underset{(1)}{C^6H^4}-CH=\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}-COOH$$

de la manière suivante :

10 gr. de nitrile ont été chauffés pendant deux heures, à l'ébullition, avec 15 gr. de soude pure et 60 gr. d'alcool amylique : de l'ammoniac s'est régulièrement dégagé. Après refroidissement, j'ai traité par l'eau. La solution alcaline, séparée de l'alcool amylique qui surnage, a été acidulée par HCl. Il s'est déposé une dizaine de grammes d'un corps solide blanc qui, après plusieurs cristallisations dans un mélange à parties égales de ligroïne et de benzène, a été obtenu en fines aiguilles blanches fusibles à 188°.

Ce composé est l'*acide α-phénylparaméthoxycinnamique*.

Analyse. — Substance, 0gr,183, CO^2, 0gr,5095 ; H^2O, 0gr,985 ; d'où, trouvé : C 0/0, 75.98; H 5.94. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^3$: C 0/0, 75.59 ; H, 5.51.

II. — *Aldéhyde pipéronylique.*

Dans un ballon (surmonté d'un réfrigérant ascendant et refroidi par un courant d'eau froide) renfermant 80 gr. d'éther anhydre et le dérivé sodé qui résultait de l'action de 30 gr. de cyanure de benzyle sur 12 gr. d'amidure de sodium, j'ai introduit par petites portions 37 gr. de pipéronal dissous dans 120 gr. d'éther. La réaction a été énergique et le contenu du ballon s'est pris en masse. Après une demi-heure de repos, j'ai traité par l'eau : le

(1) *Ann. Chem.*, t. 250, p. 159.

dégagement de chaleur a été peu considérable. La solution alcaline et la solution éthérée rougeâtre qui la surmontait, tenaient en suspension un corps solide blanc que j'ai recueilli dans un entonnoir, sur un tampon de coton de verre, puis j'ai séparé les deux couches liquides.

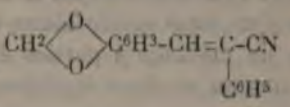
Ayant acidulé le liquide inférieur par HCl, j'ai obtenu un volumineux précipité blanc. Celui-ci, desséché, pesait 9 gr. Soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool, il s'est finalement présenté en aiguilles prismatiques blanches, fusibles à 228°.

C'est l'*acide pipéronylique*.

Analyse. — Substance, 0gr,192 ; CO^2, 0gr,416, H^2O, 0gr,091 ; d'où, trouvé C 0/0, 59.09, H, 5.89. — Calculé pour $CH^2=O^2=C^6H^3.COOH$: C 0/0, 59.[illegible] H, 5.49.

L'éther évaporé a laissé un solide blanc, cristallin, baignant dans un liquide épais, constitué surtout par du cyanure de benzyle. Le solide exprimé, séché, pesait 9 gr.; je l'ai ajouté à celui précédemment recueilli sur un entonnoir et j'ai ainsi eu 39 gr. de produit brut. Celui-ci, purifié par cristallisation dans l'alcool, présente sous la forme de petits prismes blancs, fusibles à 1[illegible] 122°.

C'est le *nitrile α-phénylméthylène-3.4-dioxycinnamique*.



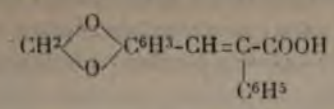
Analyse. — Substance, 1gr,020 et 1gr,096; NH^3 formé, 0gr,062 et 0gr,06[illegible]. — Trouvé : N 0/0, 5.11 et 5.40. — Calculé pour $C^{16}H^{11}O^4N$: N 0/0, 5.62.

J'ai hydrolysé ce nitrile, que Walther et Wetzlich (1) ont antérieurement préparé par une autre méthode, de la manière suivante :

8 gr. du dérivé cyané ont été chauffés, à l'ébullition, avec 15 gr. de soude pure et 60 gr. d'alcool amylique : de l'ammoniac s'est régulièrement dégagé. Deux heures et demie après le commencement de l'opération, j'ai traité la solution amylique par l'eau et j'ai épuisée avec ce liquide. La solution aqueuse ainsi obtenue, acidulée par HCl, a laissé déposer 6 gr. environ d'un corps solide blanc. Celui-ci, par plusieurs cristallisations dans l'alcool, a été obtenu en longues aiguilles blanches, fusibles à 233°.

(1) *Journ. fur prakt. Ch.* (2), t. 61, p. 190.

Ce composé est l'acide *α-phénylméthylène-dioxy-3.4-cinnamique.*



Analyse. — Substance, 0gr,196 ; CO^2, 0gr,513 ; H^2O, 0gr,086. — Substance, 0gr,1845 ; CO^2, 0gr,483 ; H^2O, 0gr,091 ; d'où, trouvé : C 0/0, 71.37 et 71.39 ; H, 4.97 et 5.45. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^4$: C 0/0, 71.83 ; H, 5.63.

(Faculté des Sciences de Poitiers.)

N° 46. — Sur la spartéine (XXVII). La question de la symétrie de la spartéine ; par MM. Charles MOUREU et Amand VALEUR.

(9.2.1912)

Au cours d'une série de travaux sur la spartéine, publiés il y a quelques années, nous avons été amenés à proposer, pour cet alcaloïde, une formule de constitution symétrique.

Cette conception s'appuyait sur des faits et des considérations que nous rappellerons brièvement :

1. La spartéine $C^{15}H^{26}N^2$ donne deux monoiodométhylates distincts α et α', dont les iodhydrates $C^{15}H^{26}N^2.CH^3I.HI$ sont décomposés vers 220°, en perdant de l'iodure de méthyle et en fournissant, dans les deux cas, un même monoiodhydrate de spartéine, identique au produit de l'action d'une molécule d'acide iodhydrique sur cet alcaloïde ;

2. Ce monoiodhydrate de spartéine $C^{15}H^{26}N^2.HI$, chauffé à 135° en tube scellé avec de l'iodure de méthyle, se transforme en un mélange des deux iodhydrates d'iodométhylates α et α' : $C^{15}H^{26}N^2.CH^3I.HI$;

3. En écartant l'hypothèse de déplacements réciproques possibles de l'iodure de méthyle et de l'acide iodhydrique au cours de ces réactions, on arrivait nécessairement à une double conclusion que nous avons formulée, d'ailleurs sous réserves.

1° La spartéine est symétrique ; 2° Ses iodométhylates sont des stéréoisomère à l'azote.

Nous avons soumis ces deux points à de nouvelles vérifications.

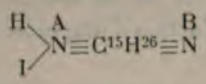
A) Par une série de réactions déjà exposées (*Bull. Soc. chim.*, (4), t. 3, p. 705), nous avons transformé la spartéine en un isomère, l'isospartéine. La relation de constitution entre ces deux bases est parfaitement établie : une chaine fermée pipéridique de la spartéine est devenue *méthylpyrrolidique* dans l'isospartéine. Il en ré-

sulte que si la spartéine est symétrique, comme nous l'avons admis, l'isospartéine doit être nécessairement dissymétrique.

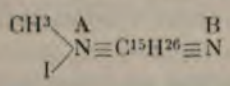
Il nous a dès lors paru intéressant de répéter avec l'isospartéine les réactions qui nous avaient conduits à la conception de la symétrie de la spartéine.

Observons tout d'abord que la nature de l'isomérie des deux monoiodométhylates α et α' d'isospartéine ne saurait être en cause : Ces deux sels sont bien des stéréoisomères à l'azote, comme nous l'avons établi (*Bull.* (4), t. **9**, p. 470) par une expérience directe. Il convient d'ajouter que les deux iodhydrates d'iodométhylates d'isospartéine perdent, comme ceux de spartéine, de l'iodure de méthyle par l'action de la chaleur ; cependant, s'il est possible dans les deux cas d'isoler du monoiodhydrate d'isospartéine, les réactions sont complexes ; elles ne présentent à aucun degré le caractère de netteté offert par la décomposition des sels correspondants de spartéine, et ne sauraient servir, par suite, de base à une déduction relative à la constitution.

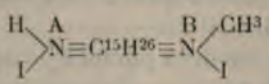
Si nous considérons maintenant le monoiodhydrate d'isospartéine $C^{15}H^{26}N^2.HI$, il est évident, *a priori*, que l'acide iodhydrique y est fixé sur l'atome d'azote le plus basique, le même où se trouve attaché l'iodure de méthyle dans chacun des deux iodométhylates stéréoisomères. Si donc nous désignons les deux atomes d'azote de l'isospartéine par les lettres A et B, nous aurons, pour l'iodhydrate :



et pour l'un ou l'autre des iodométhylates :



L'action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate d'isospartéine, si elle se réduit à une simple fixation de l'iodure alcoolique, donnera nécessairement naissance à un nouvel iodhydrate d'iodométhylate :



Si, au contraire, on obtient l'un ou l'autre des deux iodhydrates d'iodométhylates d'isospartéine déjà connus, on pourra conclure au déplacement de l'acide iodhydrique par l'iodure de méthyle.

Or, l'expérience est tout à fait concluante : l'action de l'iodure de

méthyle sur l'iodhydrate d'isospartéine, en tube scellé à 135°, ne forme pas de sel nouveau, mais exclusivement de l'iodhydrate d'iodométhylate α d'isospartéine. Ce sel a été aisément identifié par son pouvoir rotatoire : décomposé par la soude, il nous a donné l'iodométhylate α avec sa rotation caractéristique.

Ainsi donc, la même expérience appliquée à deux bases, dont l'une spartéine ou isospartéine est nécessairement dissymétrique, donne des résultats absolument analogues, qui conduiraient à admettre, si l'on écarte l'hypothèse de déplacements réciproques de l'acide iodhydrique par l'iodure de méthyle, que ces bases sont toutes deux symétriques, ce qui est évidemment impossible. Il en résulte que la symétrie de la spartéine n'est pas démontrée. Ainsi se trouvent justifiées les réserves que nous avions formulées à ce sujet.

L'action de l'iodure de méthyle sur les iodhydrates de spartéine et d'isospartéine ne se réduit donc pas à une simple addition. Il est vraisemblable que l'iodure alcoolique déplace l'acide iodhydrique, et que la fixation de ces deux composés s'opère ensuite, de façon que l'hydracide se porte sur la fonction basique la plus faible, et l'iodure de méthyle sur la fonction basique forte.

B. La notion de la stéréoisomérie des iodométhylates α et α' de spartéine, étroitement liée à la démonstration de la symétrie, disparaît-elle avec celle-ci ?

Pour répondre à cette question, nous avons eu recours à la même méthode qui nous avait réussi à propos des iodométhylates d'isospartéine.

Cette méthode consiste dans la comparaison des bases qui prennent naissance dans la décomposition des hydrates d'ammoniums quaternaires correspondant aux iodométhylates.

Il fallait, pour cela, obtenir les deux iodométhylates de spartéine dans un très grand état de pureté. Aucune difficulté ne se présente pour l'isomère α, qui se forme en quantité prépondérante et se sépare aisément. L'isolement de l'iodométhylate α à l'état pur est beaucoup plus laborieux. En soumettant un mélange d'iodométhylates α et α', riche en isomère α', à de nombreuses cristallisations dans l'alcool fort, puis dans l'eau et l'acétone aqueuse, nous avons obtenu l'isomère α' avec un pouvoir rotatoire constant de $\alpha_D = -47°,8$. Cet iodométhylate a été transformé en iodhydrate, que l'on a purifié par plusieurs cristallisations et décomposé par la soude. L'iodométhylate α' régénéré possède un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = -47°,65$.

En possession des deux iodométhylates de spartéine purs, nous

avons préparé les hydrates correspondants, que nous avons soumis à la décomposition par action de la chaleur.

L'hydrate α de méthylspartéïnium fournit, comme nous l'avons établi déjà, de la spartéine et deux méthylspartéines $C^{15}H^{25}N^{2}(CH^{3})$ dont l'une, l'α-méthylspartéine, se caractérise aisément, tant par ses propriétés physiques, que par l'aptitude que possèdent certains de ses dérivés à s'isomériser en sels de méthylisospartéïnium.

Quant à l'hydrate α', il se décompose en donnant une base brute de pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = -9^{\circ},83$. Cette base, traitée par l'iodure de méthyle, en solution méthylique au bain-marie, laisse une partie non combinée, qu'il est aisé d'enlever au moyen de l'éther et qui se montre identique à l'α-méthylspartéine. La quantité d'α-méthylspartéine ainsi obtenue correspondrait à la présence de près de 17 0/0 d'iodométhylate α dans le produit α' soumis à l'expérience. Les précautions spéciales prises par nous pour la purification de ce produit entraînent le rejet de cette hypothèse.

Il faut donc conclure que l'α-méthylspartéine se forme à la fois dans la décomposition des hydrates α et α' ; par suite, les deux iodométhylates correspondants sont bien des stéréoisomères à l'azote, comme nous l'avons admis tout d'abord.

Il est d'ailleurs assez curieux de constater qu'une même base, l'α-méthylspartéine, résulte de la décomposition de quatre méthylhydrates distincts, dont deux appartiennent à la spartéine et deux à l'isospartéine.

En résumé, aucune preuve ne subsiste de la symétrie de la spartéine ; mais sa dissymétrie n'est pas davantage démontrée. Par contre, la stéréoisomérie des deux iodométhylates de spartéine est établie directement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate d'isospartéine.

L'iodhydrate d'isospartéine a été préparé en faisant agir la quantité théorique d'acide iodhydrique sur la base. L'iodhydrate se précipite ; les eaux-mères, évaporées dans le vide sulfurique, en fournissent une nouvelle quantité. Le produit est ensuite soumis à trois cristallisations dans l'eau bouillante. En partant de 17 gr. de base, on obtient ainsi 12 gr. de monoiodhydrate d'isospartéine pur, présentant les propriétés que nous avons indiquées antérieurement pour le même produit préparé par des méthodes différentes [*Bull. Soc. chim.* (4), t. 3, p. 700 et 701].

35 gr. de cet iodhydrate pur et sec sont chauffés en tubes scellés

avec un grand excès (96 gr.) d'iodure de méthyle à la température de 135° pendant 6 heures. A l'ouverture des tubes on ne constate aucune pression. Les tubes contiennent une masse présentant l'aspect de la colophane, surmontée d'une couche d'iodure de méthyle ; cette couche est décantée et soumise à l'évaporation; elle ne laisse aucun résidu. Le contenu des tubes est ensuite dissous dans 200 à 250 cc. d'alcool à 95° bouillant.

Cette solution laisse déposer par refroidissement une huile que l'on amorce au moyen d'un cristal d'iodhydrate d'iodométhylate α d'isospartéine ; on obtient ainsi une masse jaunâtre formée d'un amas de petits cristaux.

Cette masse est soumise à cinq cristallisations successives dans l'alcool à 95° bouillant ; on obtient ainsi de très beaux cristaux qu'on sépare et abandonne à l'air, pendant quelque temps, avant de mesurer le pouvoir rotatoire.

Pouvoir rotatoire. — Subst., $1^{gr},9155$; $v = 50$ cc. (eau) $l = 5$; $\alpha = -1°,50'$: $[\alpha]_D = -11°,96$.

Ce pouvoir rotatoire est exactement celui de l'iodhydrate d'iodométhylate α d'isospartéine. Comme ce dernier sel, le produit obtenu est très soluble dans l'alcool.

Enfin, si l'on dissout $7^{gr},4$ de substance dans 10 cc. d'eau et qu'on y ajoute 2 cc. de lessive de soude, il se forme un précipité cristallin ($3^{gr},8$) qui, après recristallisation dans l'eau bouillante (7 cc.), se montre identique à l'iodométhylate α d'isospartéine. Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -16°,32$ ($p = 1,5315$; $v = 25$ cc. (CH^3OH) ; $l = 2$; $\alpha = -2°$).

L'action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate d'isospartéine donne donc naissance à l'iodhydrate de l'iodométhylate α d'isospartéine. Toutes les recherches faites en vue de déceler la présence de l'isomère α' sont demeurées sans résultat.

Décomposition de l'hydrate α' de méthylspartéïnium.

L'iodométhylate α', qui nous a servi, avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -47°,78$. Il avait été purifié par les moyens indiqués plus haut. Ses constantes et celle de son iodhydrate ont été indiquées précédemment [*Bull. Soc. chim.* (4), t. 3, p. 674].

72 gr. de cet iodométhylate ont été dissous dans 200 cc. d'eau à 50°. On ajoute à cette solution une quantité d'oxyde d'argent récemment précipité correspondant à 36 gr. de nitrate d'argent, et l'on agite mécaniquement pendant 12 heures. On constate alors que tout l'iode est précipité. On sépare la liqueur, à laquelle on

réunit les eaux de lavage du précipité, et on évapore le tout dans le vide au bain-marie. On détermine ensuite la décomposition de l'hydrate en le maintenant au bain-marie bouillant dans le vide jusqu'à transformation complète en une huile incolore. On obtient 40 gr. de cette huile ; elle bout à 178-180° sous 13^{mm},5 ; son pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu est de $[\alpha]_D = -9°,83$ (subst., 1^{gr},907 ; $\alpha = -1°,30'$; $l = 2$; $v = 25$ cc.).

Dans le but de séparer l'α-méthylspartéine de cette base brute, nous avons traité celle-ci par l'iodure de méthyle en solution méthylique au bain-marie. Dans ces conditions, l'α-méthylspartéine reste pour la plus grande partie inaltérée. On mélange donc 10 gr. de base brute avec 10 gr. d'alcool méthylique et 10 gr. d'iodure de méthyle ; il se produit un léger échauffement.

On chauffe pendant quatre heures au bain-marie ; on sépare par distillation l'alcool méthylique et l'iodure de méthyle en excès. Ce résidu forme un solide blanc, que l'on dissout dans l'eau. La solution aqueuse est épuisée à l'éther ; la liqueur éthérée, séchée sur le carbonate de potassium, puis distillée, laisse un résidu huileux pesant 0^{gr},39. Cette huile se solidifie rapidement au contact d'un cristal d'α-méthylspartéine. Son pouvoir rotatoire est très voisin de celui de cette dernière base : Subst., 0^{gr},3915 ; $\alpha = -2°,6'$, $v = 20$ cc. (alcool abs.) ; $l = 2$; $[\alpha]_D = -53°,63$.

Cette base est donc incontestablement de l'α-méthylspartéine. La quantité produite est d'environ 1 0/0 de la base brute, alors qu'elle atteint environ 24 0/0 de la méthylspartéine brute obtenue aux dépens de l'iodométhylate α.

N° 47. — Sur le tannage au moyen des halogènes ; par MM. L. MEUNIER et A. SEYEWETZ.

(20.2.1912)

L'action insolubilisante de l'eau de chlore et de l'eau de brome sur la gélatine a été signalée par MM. Lumière et Seyewetz (1) ; ils ont montré que, dans cette insolubilisation, le chlore et le brome se fixent d'une façon permanente sur la gélatine.

D'autre part, Cross, Bevan et Briggs (2) ont reconnu que la gélatine très divisée peut absorber 15 0/0 de chlore gazeux en donnant un composé assez stable dans lequel le chlore absorbé conserve son activité réactionnelle comme s'il était à l'état libre.

(1) *Bulletin Soc. Chim.* (4), t. 3, p. 743; 1908.
(2) *Journ. of the Soc. Chemic. Ind.*, p. 160; 1908.

Nous avons repris l'étude de l'action des halogènes sur la gélatine et avons recherché quelles sont les meilleures conditions de son insolubilisation, non seulement par le chlore et par le brome, mais aussi par les hypochlorites et les hypobromites, en déterminant, en outre, dans quelles limites l'insolubilisation subsiste si l'on élimine le chlore ou le brome fixés sur la gélatine.

Nous avons appliqué enfin les résultats acquis avec la gélatine au tannage et à la conservation de la peau.

I. CAS DE LA GÉLATINE.

a. Chlore et hypochlorites. — L'insolubilisation de la gélatine en feuilles minces ne peut être réalisée avec le chlore gazeux, car la gélatine gonflée à l'eau est désorganisée par le chlore avant d'être tannée. A la température ordinaire, l'eau de chlore agit de même et, dans les deux cas, l'acide chlorhydrique qui prend naissance gonfle rapidement puis hydrolyse la gélatine.

On ne peut empêcher ce résultat qu'en opérant au voisinage de 0°, en présence d'un sel diminuant l'ionisation de l'acide chlorhydrique.

Le meilleur résultat est obtenu en employant, par exemple, pour 10 gr. de gélatine, 500 cc. d'une solution saturée d'eau de chlore additionnée de 50 gr. de chlorure de sodium, le mélange étant refroidi extérieurement vers 0°.

L'insolubilisation de la gélatine par les hypochlorites est bien plus facile à réaliser qu'avec le chlore. On peut insolubiliser complètement 10 gr. de gélatine mince en vingt minutes à la température ordinaire dans la solution suivante :

Eau.....	100cc
Hypochlorite de soude commercial.....	100
Acide chlorhydrique 21° B.....	2

Si l'on dose le chlore dans la gélatine, on trouve, pour les feuilles minces dont nous faisions usage, que la teneur en chlore fixé atteint rapidement 9 0/0 de la gélatine sèche, puis qu'il reste constant, quelle que soit la durée du contact de la gélatine avec la solution ci-dessus.

En lavant cette gélatine insoluble et colorée en jaune avec une solution de bisulfite de soude à 10 0/0, puis à l'eau courante, on constate qu'elle se décolore et que la teneur en chlore total tombe à 0,3 0/0, la gélatine conservant cependant son tannage et restant insoluble dans l'eau bouillante.

La gélatine initiale contenait avant tannage 0,11 0/0 de chlore total.

b) *Brome et hypobromites.* — Par la substitution du brome au chlore, la manifestation des phénomènes de tannage est encore plus énergique.

Nous avons reconnu que les meilleurs résultats étaient obtenus avec les deux solutions suivantes :

I		II	
Eau.....	400cc	Eau.....	400cc
Eau de brome saturee....	100	Hypobromite de soude....	100
Chlorure de sodium.....	100gr	(3 gr. Br et 1gr,5 NaOH)	

Température..... 10-12°

L'insolubilisation persiste après élimination du brome, comme pour le chlore.

c) *Iode et hypoiodites.* — L'iode et les hypoiodites ne nous ont donné aucun résultat au point de vue de l'insolubilisation de la gélatine.

II. Cas de la peau

L'action exercée sur la peau par le chlore et les hypochlorites, le brome et les hypobromites ainsi que par l'iode, est analogue à celle que nous avons indiquée pour la gélatine. Il y a fixation d'une forte proportion d'halogène et manifestation de phénomènes de tannage (imputrescibilité, résistance assez marquée à l'action de l'eau bouillante, isolement des fibres).

Exemple : On introduira 1 kil. de peau en tripe avec 2 litres d'eau et 100 gr. de sel marin, dans un récipient soumis à un mouvement d'agitation, puis on ajoutera progressivement 2 à 3 litres d'eau de brome à 20 gr. par litre. On arrive ainsi, en quelques heures, à tanner parfaitement la peau, s'il s'agit d'une peau mince.

La peau est retirée, débarrassée du brome, qui la colore en jaune, par un lavage rapide avec une solution étendue de bisulfite de soude suivi d'un rinçage à l'eau.

On obtient ainsi une peau remarquablement blanche, absolument imputrescible, présentant une certaine résistance à l'action de l'eau chaude, résistance qui est cependant inférieure à celle de la peau tannée à la quinone, mais supérieure à celle de la peau tannée à l'alun et au sel.

Théorie du tannage. — Le tannage au chlore et au brome ren-

re dans la catégorie des tannages purement chimiques, se rapprochant, au point de vue, du tannage à la quinone [1], que nous avons décrit antérieurement.

Dans les deux cas, la réaction porte probablement sur les groupes amidés de la molécule albuminoïde et il y a vraisemblablement formation, dans le cas du chlore et du brome, de groupements chloramines R-NHCl et bromamines R-NHBr.

Il n'est pas étonnant qu'en modifiant ainsi la molécule albuminoïde, on obtienne un corps imputrescible et peu sensible à l'eau bouillante, mais il est curieux que la propriété se maintienne après élimination du chlore.

Nous avons appliqué industriellement ce procédé de tannage, de même que le procédé à la quinone, à titre de tannage préliminaire précédant les différentes méthodes de tannage rapide, en raison des avantages techniques qui résultent de cette façon d'opérer.

Nous l'avons appliqué également, en combinaison avec le picklage, pour la conservation des peaux en tripe en vue d'un long transport.

N° 48. — Action combinée du manganèse et du zinc sur le développement et la composition minérale de l'Aspergillus niger : par MM. Gabriel BERTRAND et M. JAVILLIER.

28.2.1912.

Nous avons déjà exposé, dans un précédent mémoire, le but que nous poursuivons dans nos études actuelles sur l'*Aspergillus niger* [2]. Il suffira donc de les rappeler brièvement. Lorsqu'on introduit dans le milieu de culture d'une plante, à côté des éléments fondamentaux comme l'azote, le phosphore, le potassium, certains éléments tels que le manganèse, le zinc ou le bore, ceux-ci à l'état de traces seulement, on obtient des accroissements de récolte, parfois même considérables. Il est clair que ces augmentations ne se manifestent pas indifféremment quel que soit l'élément catalytique employé, la dose ajoutée et l'espèce végétale envisagée. Il appartient à l'expérience de décider parmi les éléments ceux qui sont favorables et à quelles doses, pour une espèce donnée. Pour nous en tenir à l'*Aspergillus niger*, rappelons que le zinc exerce sur lui une action particulièrement puis-

1. *C. R.*, t. 146, p. 987.
2. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 11, p. 212; 1912.

sante et que le manganèse se montre également, à des
est vrai, plus élevées, un adjuvant remarquable de sa

FORME des vases.	VOLUME du liquide.	TEMPÉRATURE	DURÉE de la culture.	TÉMOINS — Récoltes	ZINC Dilutions.	ZINC Récoltes.	MANGA Dilutions.
	cm³.	degrés.	jours.	gr.		gr.	
Matras de 2 litres.	250	32	4'	10,3	$\frac{1}{100.000}$	2 38	$\frac{1}{2.500}$
	Id.	Id.	Id.	1,12	Id.	2 57	$\frac{1}{500}$
	Id.	33	Id.	1,01	Id.	2 23	$\frac{1}{5.000}$
	Id.	Id.	Id.	1,70	Id.	3 01	$\frac{1}{10.000}$
	Id.	Id.	Id.	1,31	$\frac{1}{500.000}$	3 18	Id.
	Id.	Id.	Id.	1,33	Id.	2 53	Id.
	Id.	27	6	1,72	Id.	2 61	Id.
	Id.	31	Id.	2,18	Id.	2 80	Id.
	Id.	Id.	Id.	2,05	Id.	2 87	Id.
	Id.	Id.	Id.	2,12	Id.	2 87	Id.
Cuvettes rectangulaires	250	34	6	1,45	$\frac{1}{500.000}$	4 10	$\frac{1}{5.000}$
Flacons cylindriques de 0 lit. 500.	100	32	5	0,71	$\frac{1}{25.000.000}$	1 09	$\frac{1}{25.000}$
	Id.	Id.	Id.	0,71	$\frac{1}{10.000.000}$	1 11	$\frac{1}{10.000}$
	Id.	Id.	Id.	0,71	$\frac{1}{1.000.000}$	1 20	$\frac{1}{1.000}$
Flacons coniques de 1 lit. 5.	500	27	100 h	3,05	$\frac{1}{20.000.000}$	4 43	$\frac{1}{10.000}$
	Id.	33	Id.	2,80	$\frac{1}{25.000.000}$	3 94	$\frac{1}{25.000}$
	Id.	Id.	Id.	3,00	Id.	4 54	Id.
	Id.	Id.	Id.	2,90	$\frac{1}{10.000.000}$	4 16	$\frac{1}{10.000}$
	Id.	Id.	Id.	3,00	Id.	5 21	Id.
	Id.	Id.	Id.	3,00	$\frac{1}{5.000.000}$	5 51	$\frac{1}{5.000}$
	Id.	Id.	4 j.	1,86	$\frac{1}{50.000}$	3 85	Id.
	Id.	Id.	Id.	1,92	Id.	4 13	Id.

Nous nous sommes demandé si l'association du zinc e
ganèse n'aurait pas une action favorisante plus mar

l'emploi d'un seul de ces éléments. La question était d'un grand intérêt au point de vue théorique et elle apparaissait plus capitale encore au point de vue pratique puisque, si les résultats étaient positifs, on pouvait espérer les voir s'étendre aux plantes de grande culture, c'est-à-dire à des végétaux dont l'importance économique est considérable.

Nous avons donc recherché quelle action exerce sur le développement de l'*Aspergillus niger* la présence simultanée du manganèse et du zinc dans son milieu de culture. Les expériences ont été préparées comme nous l'avons décrit dans notre précédent mémoire avec des corps aussi purs que possible. Après un même temps de végétation, nous avons comparé les poids de récolte obtenus en l'absence de manganèse et de zinc, en présence de zinc seul, de manganèse seul, enfin, en présence de ces deux éléments associés.

Le tableau ci-dessus résume les résultats obtenus.

L'examen de ce tableau montre nettement qu'*on obtient des poids de récolte plus grands par l'addition simultanée de zinc et de manganèse que par l'addition d'un seul de ces métaux.*

Le poids de matière sèche obtenu avec le liquide témoin étant 100, les quantités de matières construites se sont élevées *au plus* : en présence de manganèse seul à 170, en présence de zinc seul à 242, et en présence de ces deux éléments réunis à 284. Ce sont là, du moins, les chiffres maxima atteints dans les expériences en matras ou en flacons résumées ci-dessus. Dans l'expériences en cuvettes rectangulaires, également citée, les chiffres se sont trouvés les suivants :

En l'absence de zinc et de manganèse.....	100
En présence de manganèse.....	192
— zinc.....	282
— zinc et de manganèse....	300

Remarquons que le zinc et le manganèse additionnent leur action dans une certaine mesure, non seulement aux doses optima de chacun d'eux, mais aussi aux doses inférieures à celles-ci.

Une nouvelle question se greffe naturellement sur celle que nous venons de résoudre. Comment se comporte l'*Aspergillus* vis-à-vis du zinc et du manganèse, au point de vue de la fixation de ces métaux, lorsqu'il se trouve en présence de l'un et de l'autre à la fois?

Lorsque le zinc est seul, nous savons qu'il est fixé intégralement si les doses de métal sont extrêmement petites, puis partiel-

lement lorsque celles-ci s'élèvent. Avec le manganèse, nous n'av jamais vu, au moins pour les doses auxquelles son action é nettement marquée, le métal fixé en totalité; les quantités fix étaient toujours très éloignées des quantités offertes. Que pouv il se produire avec les deux éléments associés? La plante fixer elle chacun d'eux dans les mêmes proportions que s'il était se ou bien, au contraire, en fixerait-elle une proportion différente taux de fixation de l'un et l'autre élément pouvant ou s'abais ou s'élever? L'expérience seule était capable de répondre à questions, de faire connaître laquelle des hypothèses possibles réalise.

	VOLUME du milieu	POIDS de Zn introduit.	DILUTION du zinc.	POIDS de Mn introduit.	DILUTION du Mn.	POIDS secs des récoltes.	POIDS de Mn fixé.	Mn F p. 1 de ma séc
	cm³	milligr.		milligr.		gr.	milligr.	
1	100	0	»	4	$\frac{1}{25.000}$	0 82	0 052	0,0
	100	0 004	$\frac{1}{25.000.000}$	4	$\frac{1}{25.000}$	1 16	0 090	0,0
2	100	0	»	10	$\frac{1}{10.000}$	0 78	0 115	0,01
	100	0 01	$\frac{1}{10.000.000}$	10	$\frac{1}{10.000}$	1 13	0 225	0,01
3	250	0	»	25	$\frac{1}{10.000}$	2 38	0 190	0,0
	250	0 5	$\frac{1}{500.000}$	25	$\frac{1}{10.000}$	2 98	0 560	0,01
4	250	0	»	50	$\frac{1}{5.000}$	1 42	0 280	0,0
	250	2 5	$\frac{1}{100.000}$	50	$\frac{1}{5.000}$	2 38	0 175	0,0
5	500	0	»	20	$\frac{1}{25.000}$	3 54	0 180	0,0
	500	0 02	$\frac{1}{25.000.000}$	20	$\frac{1}{25.000}$	4 77	0 300	0,0
6	500	0	»	50	$\frac{1}{10.000}$	3 81	0 340	0,0
	500	0 05	$\frac{1}{10.000.000}$	50	$\frac{1}{10.000}$	5 68	1 100	0,0

Nous avons d'abord cherché à résoudre la question de la fi

tion du manganèse en présence du zinc. La possibilité de doser le manganèse dès le millième de milligramme (1) rendait, en effet, le problème plus abordable de ce côté.

Voici les résultats obtenus dans un certain nombre d'expériences : nous faisons figurer dans le tableau ci-dessus, d'une part, les quantités absolues de manganèse fixées par les cultures faites en présence de ce métal seul et en présence de ce métal associé au zinc et, d'autre part, les quantités de manganèse fixées, dans l'un et l'autre cas, par 100 de matière sèche. Il est clair que ce sont ces derniers chiffres qu'il importe surtout de comparer entre eux.

Ces résultats montrent que *le manganèse s'accumule en proportion plus élevée lorsqu'il est associé au zinc que lorsqu'il est seul.*

Toutefois, ce fait ne semble exact qu'au-dessous d'une certaine limite. Evident lorsque les doses de zinc et de manganèses introduites dans le milieu de cultures sont très petites, il perd de sa netteté lorsque les doses d'éléments catalytiques s'élèvent. Ainsi, dans l'expérience 4, où la dose de manganèse atteint 1/5.000 et celle de zinc 1/100.000, la proportion de manganèse fixée reste, en présence de zinc, sensiblement la même qu'en l'absence de ce métal. Peut-être même le phénomène prend-il une allure inverse lorsque les doses des éléments catalytiques s'élèvent encore davantage. Mais nous nous bornerons à considérer le cas des petites doses, cas qui est d'ailleurs celui des milieux naturels où zinc et manganèse ne se présentent, en général, qu'à l'état de traces.

Un phénomène du même ordre se produit-il avec le zinc? C'est-à-dire, y a-t-il fixation supplémentaire de zinc en présence de manganèse? Pour les doses extrêmement petites, celles que l'un de nous a qualifiées de « doses nécessaires » et de « doses utiles » (2), la fixation du zinc étant totale lorsque cet élément se trouve seul, la question ne se pose pas. Elle ne peut être envisagée que dans le cas où le zinc est en excès dans le milieu et cesse d'être complètement utilisable sans être toxique.

Or, ces doses qui débutent, d'après des expériences anciennes, vers le 250.000e, sont encore d'un ordre de grandeur tel qu'elles se prêtent mal à des déterminations quantitatives exactes, à moins que l'on multiplie beaucoup les cultures pour opérer sur une forte quantité de mycélium. Nous nous sommes contentés, dans la plu-

(1) G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 9, p. 361; 1911.
(2) M. Javillier, *Thèse de doctorat ès sciences*, Paris, 1903.

part des cas, de vérifier que le zinc était présent dans les récoltes obtenues avec des milieux additionnés de zinc et de manganèse, comme dans les récoltes privées de ce dernier élément. Dans l'une de nos expériences (exp. 4), où le dosage précis était possible, nous avons trouvé :

	Poids de récolte en gr.	Zinc fixé. Par récolte en milligr.	Zinc fixé. Pour 100 de matière sèche en milligr.
Culture en présence de Zn (poids absolu de Zn : $2^{mg},5$; dilution : 1/100.000)...	2.28	0.55	0.024
Culture en présence de Zn et de Mn (Zn comme ci-dessus; poids absolu de Mn : 50 milligr.; dilution du Mn : 1/5.000).	2.38	0.51	0.021

Le zinc est donc fixé par la moisissure, en la présence comme en l'absence du manganèse, mais dans l'expérience considérée, le phénomène de fixation supplémentaire ne s'est pas manifesté. Si l'on remarque que la dose de zinc employée dans cet essai a été relativement grande, on est conduit à admettre que nous avions sans doute atteint la zone, signalée à propos du manganèse, où le phénomène d'accumulation cesse d'être observable.

Ce n'est pas seulement sur leur fixation réciproque que les deux éléments catalytiques ajoutés au milieu de culture influent, *c'est sur la fixation globale des éléments minéraux*. Le zinc seul ou le manganèse seul suffisent déjà à accroître la minéralisation totale de la plante. Voici, pour en témoigner, quelques chiffres obtenus dans les expériences faites, dans des conditions diverses, en présence de doses variées et toujours très petites de zinc ou de manganèse :

	Proportion de cendres 0.0 de mycélium sec obtenu. En l'absence de Zn et de Mn.	En présence de Zn.
Expérience 7.....	3.25	3.78
— 8.....	3.29	3.42
		En présence de Mn.
— 9.....	2.95	3.10
— 10.....	3.70	3.80
— 11.....	3.72	3.81

Cette accumulation de matière minérale se manifeste aussi bi- lorsque de petites quantités de zinc ou de manganèse intervie-

nent à la fois et, à part une exception dans le tableau ci-dessous, se trouve même plus marquée. Il est évident qu'il ne faut comparer entre eux que les chiffres d'une même expérience.

	Proportion de [illegible]			
	En l'absence de Z. et de Mn.	En présence de Z.	En présence de Mn.	En [illegible] de Z. et de Mn.
Expérience 1	3.25	3.37	3.39	3.61
— 2	3.25	3.80	3.47	3.63
— 3	3.65	3.71	3.89	4.39

Ces faits ne sont pas isolés. Déjà, chez les plantes supérieures, on a vu le taux des cendres s'accroître sous l'influence du manganèse ajouté au sol comme engrais. L'un de nous l'a observé sur l'avoine (1) et Passerini (2) sur le lupin.

Il est donc permis de penser que nous nous trouvons là en présence d'un fait d'ordre vraiment général.

En résumé, les observations consignées dans ce mémoire établissent une notion nouvelle : celle de l'action cumulative des éléments catalytiques ; elles nous paraissent, à ce titre, présenter un réel intérêt pratique dès l'instant où on les étendra aux végétaux de grande culture (3).

Ces observations sont, en outre, d'accord avec la théorie qui inspire nos recherches, théorie d'après laquelle les éléments rares de l'organisme, loin d'être des éléments sans intérêt physiologique, loin même de n'être que de simples excitants énergétiques du protoplasme, sont en fait des éléments actifs de la cellule, des catalyseurs indispensables aux transformations chimiques dont les êtres vivants sont le siège.

(1) G. Bertrand, *C. R.*, t. 141, p. [illegible]

(2) *Bol. Ist. agr. Scandic.*, [illegible]

(3) A peine avions-nous énoncé cette [illegible] 152 [illegible] qu'elle recevait une vérification [illegible] recherches de [illegible] 152 [illegible] recherches établissent, en effet, que [illegible] doses convenables, accroissent plus [illegible] les récoltes de blé, de seigle, d'orge [illegible]

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Etude magnétique du rôle de l'eau dans la constitution de quelques hydrates solides ; E. FEYTIS (*C. R.*, t. **153**, p. 668-671; 10.1911). — Les coefficients d'aimantation spécifiques des sulfates de Co, Sa et Gd hydratés sont égaux à la somme des coefficients d'aimantation des sels anh. et de l'eau de crist. Dans le cas de $SO^4Cu, 5H^2O$, la loi d'additivité est encore vérifiée pour SO^4Cu, H^2O et $4H^2O$, mais ne l'est plus pour la 5e mol. d'eau ; SO^4Cu paraît donc posséder $4H^2O$ simplement juxtaposées et 1 mol. H^2O de constitution, ce qui est d'ailleurs conforme au mode de déshydratation de ce sel par la chaleur. SO^4Ni renferme également 1 mol. H^2O dissimulée, mais de façon moins prononcée que SO^4Cu. Ces résultats montrent en outre qu'il convient de faire quelques réserves sur la valeur des coefficients magnétiques des sels anhydres déterminés à partir des solutions par application de la loi d'additivité. P. CARRÉ.

Sur la cémentation du fer par le carbone solide ; G. CHARPY et **S. BONNEROT** (*C. R.*, t. **153**, p. 671-673; 10.1911). — Les auteurs ont déjà montré (*Bull.* (4), t. **7**, p. 1008) que C solide ne cémente pas le fer dans le vide. Weyl ayant obtenu des résultats opposés, ils ont fait de nouvelles expériences en ayant soin de mesurer la pression et de déterminer la nature des gaz restant en contact avec Fe. Il en résulte que la cémentation de Fe par C solide, aux environs de 950°, est rigoureusement nulle quand on opère en l'absence de gaz susceptibles de réagir sur C et le métal. P. CARRÉ.

Sur un équilibre entre le chlorure chloropentamine-cobaltique et le chlorure aquopentamine-cobaltique en solution aqueuse ; R. PERS (*C. R.*, t. **153**, p. 673-675 ; 10.1911). — L'équilibre entre les chlorures purpuréo- et roséo-cobaltiques, en sol. aq., à l'ébull., a été déterminé par pptation du sel roséo à l'état d'oxalate et dosage du Cl ppté par NO^3Ag. Si l'on porte en abscisses la durée de l'ébull. et en ordonnées le 0/0 de Cl ppté, on obtient des courbes qui s'expliquent en admettant qu'il se produit

un équilibre entre les chlorures purpuréo et roséo : $[ClCo.5NH^3]Cl^2 - H^2O \rightleftarrows [H^2OCo.5NH^3]Cl^2$ et qu'en même temps ces deux corps se déc. en donnant $CoCl^2$. S'il ne se produisait pas de déc., l'équilibre correspondrait à 42 0/0 de chlorure purpuréo.

P. CARRÉ.

Sur les amides hypobromeux; **E. BOISMENU** (*C. R.*, t. **153**, p. 678-680 ; 10.1911). — Voir François, *Bull.* (4), t. **5**, p. 751. — L'auteur a essayé de préparer des hypobromites d'amides (par action de BrOH sur les amides corresp.) dans le but de les déshydrater pour les transformer en amides mixtes de BrOH. Cette réaction fournit directement les amides bromées (propionamide bromée et benzamide bromée F. 95°) dans lesquelles Br a conservé son caractère hypobromeux, car il agit comme tel vis-à-vis de l'indigo, de As^2O^3 et de KI. Les amides bromées sont donc des amides mixtes de BrOH. L'action de BrOH sur l'aniline a donné la *p*-bromo-acétanilide F. 165°. La *formamide bromée* H.CONHBr, crist. blanes F. 87-88° (déc.), a été obtenue par action de Br sur la sol. de formamide dans l'éther acétique en présence de Ag^2O.

P. CARRÉ.

Nouveau dérivé de l'urée, la chlorurée ; **A. BÉHAL** et **A. DETŒUF** (*C. R.*, t. **153**, p. 681-683 ; 10.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 1050.

Caractère apparemment réversible de la réaction de vulcanisation du caoutchouc par le soufre ; **P. BARY** et **L. WEYDERT** (*C. R.*, t. **153**, p. 676-678 ; 10.1911). — Lorsqu'on enlève au caoutchouc vulcanisé le S libre qu'il renferme, et qu'on le chauffe à 145°, il perd de nouveau S par extraction à l'acétone. Il semble donc y avoir dissociation du sulfure de polyprène. Cependant, on ne peut se contenter d'exprimer la réaction par l'équation $C^{10}H^{16} + S^2 \rightleftarrows C^{10}H^{16}S^2$, car le calcul, appliqué aux expériences, montre que la loi d'action des masses ne se vérifie pas, même en faisant toutes hypothèses sur l'existence d'un degré *n* de polymérisation du caoutchouc. Conformément à l'opinion de M. Weber il existerait donc toute une série de combinaisons de la forme $C^{10}H^{16}{}_nS^2$. Dans son état normal, le caoutchouc serait donc polymérisé par soudure de ses mol. à l'endroit des doubles liaisons, et devrait se dépolymériser pour fixer une quantité importante de S.

P. CARRÉ.

Sur les oxythiophènes ; M. LANFRY (*C. R.* t. **153**, p. 73-76 ; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 1045. L'oxydation du thiophène par H^2O^2, de 6 à 13 vol. (avec au moins $1^{gr},5$ d'O pour 1 gr. de thiophène), fournit du *dioxythiophène* $C^4H^4SO^2$, liq. Eb. = 130°, $D^{20} = 1,26$, insol. eau et alcalis, très sol. solvants organiques, régénérant le thiophène par réduction, et du *tétroxythiophène* $C^4H^4SO^4$, liq. Eb. = 158-160°, $D^{20} = 1,43$, ne régénérant pas le thiophène par réduction ; *tétrabromure du dér. tétrabromé* $C^4Br^4SO^4Br^4$, aig. blanches F. 65-66° ; la formation de ce dér. octobromé établit que l'O s'est fixé sur S. L'oxydation par une proportion plus faible d'O donne une substance pulvérulente, brun puce, insol. solvants organiques, sol. alcalis, dont la composition est voisine de $(C^4H^2SO)^n$; cette substance est partiellement sol. dans l'acétone; il se pourrait que ce fût un mélange des polymères du monoxy- et du dioxythiophène. H^2O^2 conc. (25 vol. et plus) détruit les oxythiophènes avec formation de SO^4H^2 et de matières gommeuses. Le thiophène n'est pas attaqué par H^2O^2 à 100 vol. à 25°. P. CARRÉ.

Sur un ferment de l'amertume des vins, agent de déshydratation de la glycérine; E. VOISENET (*C. R.*, t. **153**, p. 363 365 ; 7.1911).

Sur la fixation de l'acide phosphorique par la matière organique du sol ; A. PETIT (*C. R.*, t. **152**, p. 1317 ; 5.1911). — L'auteur montre que la matière organique du sol ne fixe pas P^2O^5. R. MARQUIS.

Sur le dosage de l'urée dans le sang ; ARONSSOHN (*C. R. Soc. biol.*, p. 346-348 ; 10.1911).

Sur le dosagede l'urée dans le sang ; A. JAVAL (*C. R. Soc. biol.*, p. 399-401 ; 11.1911).

Sur le dosage de l'urée dans le sang. Réponse à une note de M. Javal ; F. ARONSSOHN (*C. R. Soc. biol.*, p. 432-433; 11.1911). — Pour connaitre la teneur en urée du sang, il importe de faire l'analyse sur le sang total et non pas seulement sur le sérum, car la teneur en urée de celui-ci n'est pas toujours proportionnelle à celle du sang. ARTHUS.

Sur les conditions qui favorisent la précipitation ou la dissolution de l'acide urique dans l'urine; F. CAPPON (*C. R. Soc.*

biol., p. 433-435 ; 11.1911). — His a montré que lorsqu'on a acidifié une urine normale par HCl et qu'à l'aide d'une machine à secouer on agite le liquide avec un cristal d'ac. urique, on en ppte tout l'ac. urique. Si on repète l'expérience sur de l'urine naturelle non acidifiée, on ne ppte qu'une fraction (de 47 à 88 0/0 de l'acide). D'où la conclusion suivante : la partie de l'ac. urique qui, dans l'urine naturelle, n'est pas pptée par amorçage et agitation, existe dans ce liquide à l'état d'urates; la partie pptable y est contenue à l'état d'acide libre. On peut rappeler, sur ce même sujet, l'expérience de Pfeiffer, dite expérience du filtre à ac. urique: quand on fait passer de l'urine sur un filtre garni d'ac. urique pur, on constate que beaucoup d'urines abandonnent de l'ac. urique au filtre, tandis que les urines alcalines ou alcalinisées en enlèvent. M. F. Cappon a repris l'étude de cette question ; voici ses résultats essentiels : une urine naturelle, agitée avec de l'ac. urique, ne laisse ppter qu'une fraction de celui qu'elle renferme (56 à 82 0/0) chez un sujet soumis au régime alimentaire mixte ordinaire, la pptation étant totale après six heures d'agitation. La pptation par amorçage est plus abondante dans les urines de la nuit que dans celles du jour, car les premières, secrétées pendant la période non digestive, sont plus acides que les secondes. Le régime lacto-ovo-végétarien avec prédominance des aliments végétaux diminue l'acidité urinaire et confère généralement aux urines la propriété de dissoudre l'ac. urique qu'on y ajoute. Il y a un rapport manifeste entre la réaction urinaire et la pptation de l'ac. urique par amorçage, cette pptation étant d'autant plus abondante que l'urine est plus acide. ARTHUS.

Sur la composition de l'urine normale de l'homme ; A. BOUCHEZ et E. LAMBLING (*C. R. Soc. biol.*, p. 435-438 ; 11.1911). — G. Donzé et E. Lambling ont montré que lorsqu'on dose dans l'urine normale de l'homme l'urée, NH^3, l'ac. urique, les bases puriques et la créatinine, ensemble de corps contenant en moyenne 93 0/0 de l'azote total, on laisse en dehors de l'analyse un non-dosé organique pesant en moyenne 26 0/0 du poids total des matières organiques. De 36 analyses complètes, les auteurs ont tiré les indications suivantes : Plus du quart et même le tiers des matières organiques de l'urine sont laissées habituellement en dehors de l'analyse. Le non-dosé organique (17,67 à 28,43 0/0 selon le régime, dans deux expérience sur urines de M. Bouchez) suit de près l'urée (22,66 et 35 0/0) et laisse loin derrière lui tous les autres matériaux dosés (créatinine + NH^3 + ac. urique et autres

formes 3,67 et 4,93 0/0). Le non-dosé ne retient qu'une assez faible fraction de l'azote (6 0/0 au maximum), mais plus du tiers du carbone urinaire y est engagé (35, 40 et même 50 0/0). La valeur absolue et relative du non-dosé est maxima dans le cas d'alimentation carnée (24gr,4 en vingt-quatre heures en valeur absolue, 39.3 0/0 des matières organiques) ; elle diminue dans le cas d'alimentation mixte ordinaire (16gr,10 et 36,2 0/0) ; elle diminue encore dans le cas d'alimentation lactée (11gr,9 et 28,1 0/0) ; elle est minima dans le jeûne absolu (6gr,10 et 25,8 0/0). La teneur du non-dosé en azote est maxima avec le régime fortement carné (1gr,10 en vingt-quatre heures) ; elle diminue avec le régime mixte ordinaire (0gr,30 en vingt-quatre heures) ; avec le régime lacté et dans le jeûne absolu, elle est négligeable ; le poids de l'azote non dosé dépend de la quantité et de la qualité des protéines consommées ; notamment, l'ingestion d'un certain poids d'azote à l'état de viande a fourni plus d'azote non dosé que l'ingestion d'un poids égal d'azote sous forme de lait. ARTHUS.

Recherche de petites quantités de glucose et galactose en présence de lactose ; H. BIERRY et **Albert RANC** (*C. R. Soc. biol.*, p. 440-441 ; 11.1911). — Pour reconnaître si le lactose soumis à l'action des ferments ou des acides a été dédoublé en glucose et en galactose, trois méthodes sont généralement employées : la première est basée sur l'augmentation du p. rot. de la sol. de lactose qui a été en partie ou complètement transformé ; la 2e repose sur la différence du pouvoir réducteur du lactose avant et après hydrolyse ; la 3e enfin utilise la formation et la séparation d'osazones au sein d'une liqueur contenant un mélange de lactose, glucose et galactose. Ces méthodes ne sont capables de fournir un renseignement utile que si l'hydrolyse a porté au moins sur 20 0/0 du lactose employé. Les auteurs de cette note proposent une méthode plus sensible, utilisable dès que 10 0/0 et même 8 0/0 du lactose ont été dédoublés. Ils font passer les sucres mélangés, lactose, glucose et galactose, à l'état d'hydrazone. Les hydrazones des deux derniers sucres sont séparées de l'hydrazone du lactose par l'éther acétique qui dissout les premières sans dissoudre sensiblement la dernière. Les hydrazones du glucose et du galactose sont ensuite transformées en osazones. ARTHUS.

Sur le dosage de la cholestérine dans les tissus. Procédé pondéral ; A. GRIGAUX (*C. R. Soc. biol.*, p. 441-442 ; 11.1911). — 20 à 40 cc. de sérum sanguin ou 2 à 10 gr. de tissu frais haché

sont additionnés de 60 à 80 cc. NaOH à 20 0/0 ; on chauffe une heure à 110° (autoclave). On agite à plusieurs reprises avec l'éther. Le résidu de l'évaporation des liq. éthérées est dissous dans un peu d'alcool et additionné de 1 cc. NaOH alcool. à 1 0/0 ; on évapore au B.-M. et on dessèche une demi-heure à 100°. Le résidu est épuisé par l'éther de pétrole et, après repos, on filtre sur tampon d'amiante. La liqueur évaporée donne un résidu formé de longues aig. blanches, soyeuses, présentant le F. et les constantes physiques de la cholestérine ; on dessèche à 100°, on pèse. Le sérum sanguin contient normalement de 1gr,20 à 1gr,80 de cholestérine par litre, avec variations pathologiques de 0,50 à 8 gr. Les chiffres donnés par cette méthode représentent la cholestérine totale évaluée en cholestérine libre. Dans le sérum sanguin, où la cholestérine se trouve presque entièrement combinée avec les acides gras, avec l'ac. oléique surtout, le poids des éthers de la cholestérine se trouve sensiblement égal aux chiffres fournis par la présente méthode, multipliés par 1,687. ARTHUS.

Sur la composition de l'urine normale de l'homme ; A. BOUCHEZ et **E. LAMBLING** (*C. R. Soc. biol.*, p. 486-488; 11.1911).

Comparaison du taux de l'urée dans le sérum sanguin et le sang total; WIDAL, A. WEILL et **LANDAY** (*C. R. Soc. biol.*, p. 492-494; 11.1912). — Cette étude a pour but de rechercher si, comme l'a affirmé M. Aronssohn, la teneur du sang total en urée diffère totalement de la teneur du seul sérum. A cet effet, 10 cc. de sérum après coagulation, ou 10 cc. de sang au fur et à mesure de son écoulement de la veine, sont versés dans 115 cc. d'alcool à 90 0/0. On filtre et on recueille 100 cc. de liquide alcoolique qu'on évapore à siccité. On reprend le résidu par un peu d'eau et on dose l'urée dissoute par NaOBr avec l'appareil d'Yvon. Les essais ont porté sur le sang de sujets normaux, de sujets brightiques et de sujets azotémiques ; dans tous les cas, le sérum et le sang total contiennent, à une erreur très faible près, la même proportion d'urée, ARTHUS.

Sur le dosage de l'urée dans l'urine ; A. BOUCHEZ (*C. R. Soc. biol.*, p. 537-538 ; 12.1911). — L. G. de Saint-Martin a proposé de substituer le LiCl au $MgCl^2$ dans le procédé de dosage de l'urée d'après Folin ; des objections ayant été faites contre cette substitution, M. A. Bouchez démontre qu'elle est parfaitement légitime.

ARTHUS.

Sur l'empêchement de la production de sucre réducteur dans l'hydrolyse diastasique de l'amygdaline ; J. GIAJA (*C. R. Soc. biol.*, p. 509-510 ; 11.1911). — Au cours de l'hydrolyse de l'amygdaline par le suc d'*Helix*, le glucose est toujours en quantité inférieure par rapport à CNH et à l'ald. benzoïque, tandis que, si la réaction est terminée, on trouve ces trois corps en proportion théorique : 2 mol. $C^6H^{12}O^6$ pour 1 mol. CNH et 1 mol. aldéhyde benzoïque ; les choses se passent comme si le suc d'*Helix* libérait le biose de l'amygdaline, ce biose étant ultérieurement dédoublé en glucose. M. J. Giaja indique dans cette note comment il a pu, en ajoutant du glucose à la liqueur, faire augmenter de beaucoup le déficit en glucose provenant de l'amygdaline pendant la phase de décomposition, déficit restant encore considérable au moment où tout CNH étant libéré, la décomposition de l'amygdaline est déjà finie. ARTHUS.

Méthode de dosage de la cholestérine dans le sérum et dans les tissus. Procédé colorimétrique ; A. GRIGAUT (*C. R. Soc. biol.*, p. 513-515 ; 11.1911). — Dans un flacon de 90 cc. à large ouverture, bouché à l'émeri, on place 2 cc. sérum ou $0^{gr},10$ à 1 gr. tissu haché et 20 cc. NaOH à 1 0/0 dans l'alcool à 50 0/0, et on met vingt minutes au B.-M.. On laisse refroidir ; on ajoute 50 cc. d'éther, on agite, on sépare l'éther ; on renouvelle le traitement avec 30 cc. d'éther. Les liq. éthérées sont agitées avec de l'eau pour enlever les impuretés, puis évaporées au B.-M. dans une capsule : il reste des gouttelettes huileuses de cholestérine encore éthérifiée. On ajoute 2 cc. $CHCl^3$, on décante dans une petite éprouvette graduée, et on répète jusqu'à avoir 5 cc. de liq. chloroformique ; on ajoute 2 cc. d'anh. acétique pur et 2 gouttes de SO^4H^2 concentré. La réaction de Liebermann se développe pour atteindre son maximum en trente minutes. On compare alors la coloration avec celle fournie par une sol. contenant $0^{gr},06$ de cholestérine pour 100 cc. de $CHCl^3$, traitée d'identique façon. ARTHUS.

Sur la clarification de l'urine en vue de la recherche de l'albumine ; A. BOUCHEZ (*C. R. Soc. biol.*, p. 582-583 ; 12.1911.

La réaction des cendres de l'urine ; SARVONAT et DIDIER (*C. R. Soc. biol.*, p. 631-632 ; 12.1911).

Dosage de l'urée dans le sang ; E. FEUILLÉE (*C. R. Soc. biol.*, p. 644-646 ; 12.1911).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 MARS 1912.

Présidence de M. HANRIOT, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BOUDIN, docteur ès-sciences, 3, avenue Trudaine, Paris.

M. F. RICHARD, chef du Laboratoire des essais de la Pharmacie centrale des Hôpitaux, 33, rue de Poissy, Paris.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Une notice sur Wladimir Fedorowitsch Longinowitsch par M. Ch.-E. Guillaume.

Huiles et graisses végétales [illegible]

La Revue générale de chimie pure et appliquée [illegible]

MM. MARQUEYROL et FLORENTIN [illegible] à la date du 25 février 1912.

M. [illegible] BOURCET demande [illegible] d'un pli [illegible] contenu de ce pli est [illegible]

Préparation de [illegible]

Ce mode général de préparation [illegible] sulfoniques [illegible] l'alkylation [illegible] toute [illegible]

[illegible] — Mémoire.

I. — Un sulfochlorure aromatique, de noyau R, traité par un alcool primaire ou secondaire ou tertiaire, gras ou aromatique, ROH donne :

$$RSO^2Cl + ROH = HCl + RSO^2OR$$

Tandis qu'une partie de l'HCl formé réagit sur l'alcool en excès :

$$ROH + HCl = RCl + H^2O$$

II. — L'éther RSO^2OR est traité en solution alcaline par une sulfamide aromatique $R'SO^2NH^2$, R' étant égal ou non à R ;

$$RSO^2OR + R'SO^2NH^2 = RSO^2OH + R'SO^2NHR$$

III. — Cette amide alkylée, traitée par les acides, donne une amide primaire :

$$R'SO^2NHR + H^2O = R'SO^2OH + NH^2R$$

IV. — Tandis que, condensée de nouveau avec un éther sulfonique $R''SO^2OR'$ où le noyau aromatique et le radical alcoolique peuvent être à la fois différents du précédent, elle donne :

$$R''SO^2OR' + R'SO^2NH^2 = R''SO^2OH + R'SO^2NHRR'$$

V. — Cette amide scindée à son tour par les acides donne l'amine secondaire :

$$R'SO^2NRR' + H^2O = R'SO^2OH + NHRR'$$

Ce procédé constitue donc un mode général de préparation des amines primaires et secondaires, des amines secondaires mixtes et enfin des amines pouvant contenir dans leur molécule un noyau aromatique non directement soudé à l'azote.

Comme procédé d'éthérification des acides aromatiques sulfoniques, la littérature indique l'action des éthers sulfuriques neutres sur les sulfonates alcalins en solution benzénique en autoclave à 150-160° pendant une heure.

Éthérification du paratoluènesulfochlorure.

Nos recherches ont porté spécialement sur ce sulfochlorure *préparé* industriellement.

Premier procédé. — On dissout une molécule de *p*-toluène-sulfochlorure dans une et demie à deux molécules de l'alcool à éthérifier, préalablement desséché sur CO^3Na^2 anhydre. On chauffe au bain-marie, au réfrigérant ascendant, deux ou trois heures, jusqu'à ce que le dégagement d'HCl, mêlé au chlorure d'alkyle correspondant ait cessé. On verse alors sur le moins possible d'eau glacée et on cristallise dans le benzène la partie insoluble ou on la purifie par distillation au vide si c'est possible. Rendement 60 0 0 environ.

Deuxième procédé. — On obtient un meilleur rendement en employant l'alcoolate de Na au lieu de l'alcool. Pour cela on dissout au bain-marie si c'est nécessaire une molécule de Na dans 1.000 cc. de l'alcool à éthérifier et on y fait tomber à froid, peu à peu, une solution filtrée de 1 molécule de p-toluène-sulfochlorure dans 500 cc. de cet alcool.

On agite et on refroidit extérieurement le ballon ; la réaction a lieu aussitôt et NaCl précipite abondamment. On distille alors au vide l'alcool en excès jusqu'à ce que le résidu soit plus dense que l'eau et l'on obtient 90 0 0 d'éther brut.

L'éther méthylique $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\SO^2OCH^3\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}$ est en beaux cristaux fondant à 27-28°, bouillant à 200-201° sous 50 mm. et à 207-208° sous 60 mm.

L'éther éthylique $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\SO^2OC^2H^5\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}$ en grandes tables, fond à 32°. bout a 173 sous 15 mm. et à 190-192° sous 35 mm.

L'éther propylique commence à se décomposer un peu sous 22 mm., il serait probablement distillable sous 15 mm.

Les éthers des alcools supérieurs se décomposent avant de distiller ; leur cristallisation est difficile ; on peut d'ailleurs les employer tels quels pour la condensation.

Condensation des éthers sulfoniques avec la paratoluène-sulfamide.

I. *A la soude.* — On dissout au bain-marie une molécule de paratoluène-sulfamide dans la quantité exactement calculée de soude à 35 0 0, et on y ajoute une molécule d'éther paratoluène-sulfonique. On agite pour mêler les deux couches, il y a léger dégagement de chaleur et on achève la réaction en chauffant à feu nu jusqu'à ce que la liqueur soit devenue homogène. Pour avoir l'amide alkylée pure, on traite le produit par l'eau et précipite l'amide par un acide étendu. Avec l'amide éthylée, j'ai obtenu un

produit fondant à 55° sans recristallisation. Mais cette amide n'étant qu'un produit intermédiaire, il n'est pas nécessaire de l'isoler.

II. *Par l'éthylate de Na.* — On dissout la paratoluène-sulfamide dans l'alcool à 95° et à froid, on y fait tomber Na théorique dissous dans le moins possible d'alcool. Il se dégage à peine une très légère odeur d'ammoniaque. On ajoute alors la quantitée calculée d'éther paratoluène-sulfonique et on chauffe quelques heures au bain-marie à l'ascendant, on distille la majeure partie de l'alcool au vide, on précipite par l'eau glacée et on essore.

Scission de la paratoluène-sulfamide alkylée.

On mélange à l'amide brute la moitié de son poids d'un mélange de 110 gr. SO^4H^2 cencentré (60 cmc.) et 40gr. eau.

On chauffe à feu nu jusqu'à ce que la réaction se déclare, puis on éloigne le feu et la réaction se poursuit d'elle-même, jusqu'à ce que toute l'amide soit dissoute. On dissout alors le produit dans l'eau, on filtre et traite la solution par deux fois la quantité de soude nécessaire. On recueille dans HCl calculé approximativement, on évapore à sec et on a le chlorhydrate de l'amine correspondant à l'alcool qu'on a éthérifié.

Préparation des amines secondaires.

On dissout l'amine monoalkylée brute, obtenue plus haut, dans la quantité exactement calculée de soude et on condense avec la quantité théorique d'éther paratoluène-sulfonique identique au premier ou différent.

On fait la scission comme plus haut et on obtient l'amine $NHRR^2R'$, pouvant être égal à R^2.

Nous avons vérifié que les alcools aromatiques se comportaient en cette occasion exactement comme les alcools gras. De sorte qu'on peut préparer avec ce procédé la benzylamine, la tolylamine, etc.

M. le Président annonce à la Société que M. le professeur A. Werner (de Zurich) a accepté de faire à la Pentecôte, une Conférence intitulée : *Les composés métalliques à dissymétrie moléculaire.*

M. LE PRÉSIDENT annonce à la Société le décès de M. Bidet, Professeur à l'École de physique et de Chimie et à l'Institut agronomique, et celui de M. Klobb, professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy. Il rappelle les travaux principaux de ces deux savants auxquels des notices seront consacrées dans un prochain *Bulletin*.

M. URBAIN présente à la Société son ouvrage intitulé : *Introduction à l'Étude de la Spectrochimie*.

Action du manganèse sur le développement et la sporulation de l'Aspergillus Niger.

M. Gabriel BERTRAND a réussi à obtenir, d'une manière constante, avec l'Aspergillus niger, des augmentations de récolte facilement appréciables, par l'addition au milieu de culture d'une quantité aussi extraordinairement petite qu'un milliardième et même un décimilliardième de manganèse, soit une proportion correspondant à un milligramme seulement dans 10.000 litres de liquide nutritif.

Il a réussi également à démontrer que le manganèse est nécessaire à la production des spores de l'Aspergillus. Il existe un rapport entre le manganèse, d'une part, le zinc et le fer, d'une autre, qui suffit au développement de la moisissure, mais qui ne permet pas la sporulation. C'est seulement quand ce rapport est dépassé que l'on voit apparaître les organes de reproduction.

Condensation de l'éther éthoxyacétique avec les éthers α-bromés en présence du zinc.

M. SOMMELET a constaté que, comme les éthers oxalique et formique, l'éther éthoxyacétique $C^2H^5O.CH^2.CO^2C^2H^5$ réagit sur les éthers α-bromés en présence du zinc : les essais ont porté sur les éthers bromacétique, α-bromopropionique, α-bromo-*n*-butyrique et α-bromo-isobutyrique.

L'éther bromacétique donne lieu uniquement à la production d'un éther β-cétonique, l'éther γ-éthoxyacétylacétique :

$$C^2H^5O.CH^2.CO^2.CH^2.CO^2C^2H^5$$

Ce composé, par dédoublement cétonique, a conduit à l'éthoxyacétone ordinaire $C^2H^5.O.CH^2.CO.CH^3$; son dérivé sodé réagit

sur le chlorure de benzyle avec production des éthers α-benzyl γ-éthoxyacétylacétique et α.α-dibenzyl-γ-éthoxyacétylacétique.

L'éther α-bromo-isobutyrique se comporte comme l'éther bromacétique en donnant comme seul produit isolable l'éther α.α-diméthyl-γ-éthoxyacétylacétique.

Par contre, les éthers α-bromopropionique et α-bromo-*n*-butyrique, en se condensant avec l'éther éthoxyacétique en présence du zinc, fournissent un mélange de l'éther β-cétonique prévu et d'un éther à fonction alcoolique tertiaire; l'éther α-bromopropionique par exemple conduit aux composés :

$$C^2H^5.O.CH^2.CO.CH(CH^3).CO^2C^2H^5$$

et

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH^3.CH.CH^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^2H^5O.CH^2.COH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Si on soumet ce dernier à l'action de la potasse en solution alcoolique en vue de le saponifier, on constate, en plus de l'acide bibasique attendu, la présence de l'anhydride carbonique, de l'acide propionique et de l'éthoxybutanone $C^2H^5O.CH^2.CO.C^2H^5$. La production de ces composés provient sans doute du dédoublement d'une partie de l'éther mis en œuvre en acide propionique et en acide α-méthyl-γ-éthoxyacétylacétique :

$$\begin{aligned} & C^2H^5.O.CH^2.COH[CH(CH^3)CO^2C^2H^5]^2 + 2KOH \\ & = C^2H^5.O.CH^2.CO.CH(CH^3).CO^2K + CH^3.CH^2CO^2K + 2C^2H^6 \end{aligned}$$

Lorsqu'on acidule, après la saponification, l'acide β-cétonique, mis en liberté, perd CO^2 et engendre l'éthoxybutanone.

Quant au produit normal de la saponification, l'acide α.α'-diméthyl-β-éthoxyméthyl-β-oxyglutarique, il n'est pas homogène et se résout, par cristallisation dans l'eau, en deux isomères ; le moins soluble cristallise en retenant une molécule d'eau, il fond hydraté vers 90° et anhydre à 119-121° ; le plus soluble se dépose anhydre et fond à 126-127°,5. L'isomérie de ces deux acides semble être d'ordre stéréochimique et se trouve en rapport avec l'existence de deux atomes de carbone asymétrique dans leur formule de constitution :

$$\begin{array}{ccccccc} CO^2H.\overset{*}{C}H & — & COH & ——— & \overset{*}{C}H & — & CO^2H \\ | & & | & & | & & \\ CH^3 & & CH^2OC^2H^5 & & CH^3 & & \end{array}$$

qui admet un inactif par nature et un racémique.

Le dédoublement signalé plus haut pour l'éther diméthylé prédomine de beaucoup dans le cas de l'éther diéthylé

$$\begin{array}{c} C^2H^5.CH.CO^2C^2H^5 \\ | \\ C^2H^5.O.CH^2.COH \\ | \\ C^2H^5.CH.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

auquel conduit le bromobutyrate d'éthyle ; la saponification de cet éther ne fournit, en effet, qu'une très faible quantité de l'acide bibasique correspondant, en même temps que de l'anhydride carbonique, de l'acide butyrique et de l'α-éthoxypentanone $C^2H^5.O.CH^2.CO.C^3H^7$.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 6 MARS 1912.

Présidence de M. ALOY, *président.*

MM. A. MAILHE et M. MURAT exposent les résultats obtenus par chloruration et bromuration du phényléther et décrivent les dérivés chlorés et bromés obtenus.

Ils ont aussi préparé le bromure de phényloxyisoamyle, b. 145-150° sous 20 mm. et le bromure de phényloxyisobutyle,

$$C^6H^4\begin{cases} OCH^2.CH.CH^3 \\ \underset{(4)}{Br} \qquad \underset{|}{CH^3} \end{cases}$$ (1), b. à 258°.

Ils ont préparé les dérivés nitrés de l'oxyde de phényle : le mononitré F. 56°, le dinitré F. 138°, le trinitré F. 108-110°, le tétranitré F. 95°, le pentanitré F. 86°, l'hexanitré F. 68°, l'octonitré F. 195°. Ces dérivés sauf le dinitré étaient inconnus.

MM. ALOY et RABAUT, poursuivant leurs recherches sur les acides-alcools et phénols, indiquent une méthode rapide de préparation de ces composés en formant tout d'abord les amides benzoylées par action de l'acide chlorhydrique fumant sur les cyanhydrines benzoylées : l'amide correspondant à l'aldéhyde benzoïque $C^6H^5.CH.O.CO.C^6H^5.CONH^2$ F. 160°, donne par saponification par la soude étendue un mélange de benzoate et phénylglyco-

late de sodium, d'où il est facile de séparer les deux acides libres par différence de solubilité; l'amide $C^6H^5.CO.O.C^6H^4.CH.O.COC^6H^5.CONH^2$, F. 183-184° fournit de même l'acide p-oxyphénylglycolique.

Dans certains cas les acides peuvent être obtenus directement à partir des cyanhydrines par l'action de l'acide chlorhydrique fumant, ainsi la cyanhydrine de l'aldéhyde anisique fournit l'acide p-méthoxyphénylglycolique et celle de l'aldéhyde acétique donne d'abord l'acide benzoyl-lactique puis par saponification l'acide lactique.

M. Clarens étudie l'action du chlore sur les alcalis. De cette étude résultent les conclusions suivantes:

1° Les hypochlorites se transforment en chlorites qui eux-mêmes se transforment en chlorates;

2° En présence d'hypochlorite, ne peut subsister qu'une quantité de chlorite qui dépend de la concentration en hypochlorite et de la teneur alcalimétrique de la solution. Cette limite s'abaisse rapidement quand la quantité d'hypochlorite croit ou quand la température s'élève.

L'étude de l'action du chlore, de l'acide hypochloreux, des hypochlorites sur les solutions de chlorites lui a montré que :

a) En milieu suffisamment riche en alcali, l'hypochlorite n'intervient pas directement dans la transformation du chlorite. Dans de pareilles conditions (hypochlorites commerciaux) l'évolution d'une solution concentrée d'hypochlorite se produit de la façon suivante: l'hypochlorite se transforme constamment en chlorite, lequel dans un milieu riche en hypochlorite se transforme en chlorate, cette transformation s'opérant par l'intermédiaire de peroxyde de chlore, produit de la décomposition de l'acide chloreux, au fur et à mesure que l'hypochlorite se transforme, la quantité de chlorite qui peut subsister dans la liqueur devient de plus en plus grande.

b) En milieu pauvre en alcali, l'acide hypochloreux participe directement à la réaction en oxydant le chlorite suivant un mode qui dépend de l'alcalinité du milieu et de proportions respectives d'acide hypochloreux et de chlorite.

Dans les cas intermédiaires comme alcalinité, les deux modes (*a*) et (*b*) se superposent.

MM. Aloy et Brustier communiquent les résultats de nouvelles recherches sur la catalyse du camphre et du bornéol.

En dirigeant des vapeurs de camphre sur du cuivre ou du

nickel à des températures comprises entre 400 et 450°, on obtient un faible dégagement d'oxyde de carbone, production d'une petite quantité de liquide à odeur terpénique, mais la majeure partie du camphre reste inaltérée.

Le camphre n'est pas catalysé en proportion appréciable par la thorine ou l'oxyde bleu de tungstène. — Ces deux résultats démontrent la stabilité de la molécule du camphre.

Au contraire, les vapeurs de bornéol passant sur de la thorine à 350° sont transformées en un liquide vert, présentant l'odeur et la réaction colorée des terpènes, qui par distillation fractionnée, donne des produits passant entre 140 et 180°, laissant un très léger résidu solide.

Les auteurs cherchent à caractériser les divers terpènes ainsi produits par la formation des nitrosochlorures et des chlorhydrates.

MM. P. Sabatier et A. Mailhe font connaître une nouvelle méthode de préparation des aldéhydes par réduction des acides formériques, et de l'acide formique en présence de TiO^2 comme catalyseur. Cet oxyde décompose l'acide en CO et H^2O, et l'oxyde de carbone naissant réagit sur les acides pour les réduire selon la réaction $R.CO^2H + H.COOH = H^2O + CO^2 + R.COH$. Toutes les aldéhydes aliphatiques, depuis le 2e terme jusqu'au 9e ont été préparées ainsi, avec un rendement pouvant atteindre 75 à 80 0/0.

MM. P. Sabatier et A. Mailhe ont montré que le carbonate de Li était un bon catalyseur de l'acide acétique, qui se transforme à 300° en acétone ordinaire. Ceci est d'autant plus intéressant que les carbonates de Na et de K donnent l'acétate alcalin stable qui se détruit à une température élevée en CH^4 et CO^3M^2. Les homologues supérieurs de l'acide acétique ne sont pas catalysés, ils fournissent un sel de Li liquide qui supprime la surface de contact.

MM. P. Sabatier et A. Mailhe ont commencé l'étude de la décomposition catalytique des éthers sels des acides bibasiques, comme suite à l'étude catalytique des éthers d'acides monobasiques qu'ils ont faite antérieurement. Ces éthers ont été préparés par la méthode indiquée par Fischer. Lorsqu'on les dirige sur de la thorine chauffée entre 250-350°, ils se détruisent selon le mécanisme suivant : $R\text{-}CO^2(CH^2)^2\text{-}CO^2R = \begin{matrix} CO\text{-}(CH^2)^2\text{-}CO \\ O \end{matrix} + R^2O$.

Mais ces deux composés subissent à leur tour l'action destructive

de la thorine et l'on obtient un dégagement gazeux formé de carbure éthylénique, CO et CO^2. En même temps, l'oxyde alcoolique fournit en se déshydratant une certaine proportion d'eau qui saponifie partiellement l'éther en donnant de l'alcool que l'on retrouve toujours dans les produits recueillis. Les auteurs poursuivent cette étude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 49. — Sur la transformation des sels ferriques en complexes. Fluorure ferrique. Sulfate ferrique ; par M. A. RECOURA.

(18.3.1912)

A la suite de mes travaux sur les composés complexes du chrome et de ceux dont il est lui-même l'auteur, M. Wyrouboff a présenté sur la constitution des sels et le mécanisme de leur transformation en complexes une théorie très intéressante, qui donne une interprétation très satisfaisante des faits, spécialement dans le cas des innombrables complexes dérivés des sels chromiques. (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **13**, p. 523). Malheureusement cette théorie n'est susceptible de vérification directe que pour les composés dont la dissolution dans l'eau n'altère pas la constitution, ce qui est le cas des complexes dérivés du chrome, dont les dissolutions aqueuses sont stables, au moins pendant un certain temps. Je me suis néanmoins proposé, en raison du grand intérêt théorique qui s'attache à cette question, de voir si les idées de M. Wyrouboff se justifiaient dans le cas des sels ferriques, qui par beaucoup de points se rapprochent des sels chromiques.

Mais la question est beaucoup plus difficile à résoudre, en raison de l'altération profonde que la dissolution fait éprouver à la plupart des sels ferriques. J'y suis néanmoins parvenu dans deux cas, celui du fluorure ferrique et celui du sulfate ferrique, mais par des voies complètement différentes.

Fluorure ferrique.

Je vais d'abord étudier le cas du fluorure ferrique, qui est le plus simple des deux, en ce sens qu'il peut être étudié par voie

directe, en raison d'une circonstance particulièrement favorable. En effet, tandis que la plupart des sels ferriques en dissolution dans l'eau et notamment le chlorure, sont hydrolysés dans une forte proportion, hydrolyse qui se traduit par la coloration brune de la dissolution, il n'en est pas ainsi du fluorure ferrique, sa dissolution est incolore, et il résulte des mesures de Spéranski (Journ. Soc. phys. chim. R., [illegible] 24, p. 304) que sa dissociation [illegible] est pratiquement nulle et sa dissociation électrolytique à peine appréciable.

Il m'a paru que, dans ces conditions, l'étude de la dissolution de fluorure ferrique pourrait conduire à des conclusions intéressantes sur la constitution de ce sel, et, en fait, j'ai trouvé comme résultat de mes expériences : 1° que, dans la dissolution de fluorure ferrique, le tiers seulement du fluor se prête aux doubles décompositions, lorsqu'on emploie des réactifs qui ne sont pas trop brutaux, et 2° que cette faculté de double décomposition est bien conditionnée par la règle établie par M. Wyrouboff, qui se traduit dans le cas actuel par la formule $Fe^2F^6 \cdot OH^3 \cdot HF^3$, c'est-à-dire que, dans la molécule du fluorure ferrique Fe^2F^6, [illegible] fraction du fluor, qui seule est susceptible de faire les réactions de doubles échanges, y existe sous forme d'acide fluorhydrique, vis-à-vis des hydroxyles correspondants de l'hydrate ferrique, sans que leur saturation réciproque ait donné lieu à une élimination d'eau, tandis que cette élimination a eu lieu pour le reste du fluor et persiste, même dans la molécule dissoute. C'est ce qui va résulter des expériences que je vais décrire.

Doubles décompositions du fluorure ferrique. — Les expériences ont été faites avec la solution [illegible] de fluorure ferrique, qui renferme [illegible] S. On fait réagir sur cette [illegible] comme les alcalis ou les carbonates [illegible] rure est complètement détruite [illegible] entre les facultés de double [illegible] de fluor de la molécule [illegible] pour la plupart des complexes [illegible] peu résistent à l'action [illegible] l'on met en présence du [illegible] donner par double décomposition [illegible] ques insolubles. On [illegible] *du fluor du fluorure ferrique* [illegible] position. Pour faire cette [illegible] de baryum, qui se prêtent [illegible]

mis en présence des quantités équivalentes de fluorure ferrique et de chlorure de baryum, et j'ai constaté que la réaction suivante se produisait :

$$Fe^2F^6 + 3BaCl^2 = BaF^2 + Fe^2F^4Cl^2 + 2BaCl^2$$

Toutefois la simplicité de cette réaction est masquée par la circonstance suivante, qui vient la compliquer et qui m'a arrêté pendant un certain temps. Le fluorure de baryum a la propriété, comme tous les fluorures métalliques, de se combiner avec le fluorure ferrique, pour donner un fluorure double, qui est un véritable complexe, comme tous les fluorures doubles analogues. Dans le cas du baryum, ce fluorure double est à peu près complètement insoluble dans l'eau et à la composition Fe^2F^6, $3BaF^2$. Il en résulte que le fluorure de baryum, qui prend naissance dans la double décomposition partielle que j'ai écrite ci-dessus, se combine aussitôt avec une autre fraction du fluorure ferrique de la liqueur (et cette fraction est ainsi soustraite par conséquent en totalité à la double décomposition, et ne doit pas intervenir dans le calcul de la proportion du fluor qui prend part à cette double décomposition) pour donner le fluorure double qui se précipite. C'est cette insolubilité qui m'a permis de faire des dosages précis du baryum, du fluor et du fer, soit dans le précipité, soit dans la liqueur restante, et d'établir que la double décomposition n'atteignait que le tiers du fluor. J'ajouterai que le composé $Fe^2F^4Cl^2$ que contient la dissolution est sensiblement incolore et n'a pas la coloration brune des chlorures hydrolysés.

Voici un autre ordre de phénomènes, où j'ai pu également constater que le tiers du fluor du fluorure est dans une condition particulière; il s'agit cette fois du fluorure solide. Ce sel est insoluble dans l'alcool à 96°. Mais, si on le met en contact avec de l'alcool bouillant, on constate que celui-ci lui enlève très rapidement le tiers de son fluor, sous forme d'acide fluorhydrique libre qui se dissout dans l'alcool. Si on prolonge au delà l'action de l'alcool bouillant, on constate que celui-ci continue à enlever du fluor au fluorure, mais cette soustraction est alors extrêmement lente, et, de plus, elle se traduit par un changement de couleur du fluorure solide, qui devient ocreux, tandis que la soustraction du premier tiers n'avait pas modifié la couleur.

Constitution du fluorure ferrique. — Le fluorure ferrique a pour composition Fe^2F^6, $6H^2O$. Ayant constaté par les expériences précédentes que, dans ce sel, le tiers seulement du fluor est susceptible de faire des doubles échanges, si les vues de

M. Wyrouboff sur la constitution des sels sont exactes, la constitution du fluorure doit être représentée par la formule :

$$Fe^2F^4(OH)^2(HF)^2 + 4H^2O$$

Les expériences suivantes confirment cette manière de voir.

J'ai étudié l'action de la chaleur sur le sel solide, en la maintenant à l'étuve à 95°. A cette température il perd simultanément, et dès le début, du fluor et de l'eau. Par des dosages successifs, faits à intervalles réguliers, j'ai étudié la marche du phénomène, et voici les constatations que j'ai faites.

1° La perte du fluor, qui, à cette température, n'est pas très rapide, se fait proportionnellement au temps pour le premier tiers du fluor. Mais ce premier tiers une fois parti, le phénomène change complètement ; la perte de fluor devient *extrêmement lente et presque négligeable*, et cette deuxième période de décomposition se traduit aussitôt par l'apparition de la couleur ocreuse des sels basiques.

2° La perte d'eau est très rapide au début, puis elle devient régulière et alors *rigoureusement proportionnelle à la perte de fluor*, jusqu'au moment où le tiers de celui-ci est parti. A partir de ce moment-là, c'est-à-dire pendant la deuxième période de décomposition, le corps ne perd plus d'eau à 95°, le fluor seul s'en va.

Ces faits s'interprètent très bien de la façon suivante. Au début, sous l'action de la chaleur, un double phénomène se produit : 1° La fraction des $4H^2O$ de cristallisation, qui est susceptible de partir à 95°, s'en va. Ce phénomène est rapidement terminé. 2° En même temps, le fluorure proprement dit se décompose de la façon suivante :

$$Fe^2F^4(OH)^2(HF)^2 = 2HF + H^2O + Fe^2Fe^{(0)}$$

Ce deuxième phénomène, qui est masqué par le premier pendant les premières heures de chauffe, subsiste seul pendant les longues heures qui suivent, et est par suite susceptible d'une vérification précise. Les pertes d'eau et de fluor pendant cette période, qui est de beaucoup la plus longue, sont rigoureusement conformes à ce mode de décomposition.

Ces faits me paraissent justifier pleinement la constitution que j'ai indiquée.

J'ajouterai que les nombreuses expériences que j'ai faites avec le fluorure ferrique ont été exécutées avec des échantillons de ce sel préparés de façons très différentes.

J'ai préparé, en effet, le fluorure ferrique, soit en attaquant le chlorure ferrique anhydre par l'acide fluorhydrique concentré, soit en dissolvant l'hydrate ferrique dans l'acide, soit en attaquant le fer par un mélange d'acides fluorhydrique et azotique. Les mêmes préparations ont été faites soit à froid soit à chaud. Les unes donnaient immédiatement le fluorure solide, les autres le fluorure dissous. Les dissolutions ont été évaporées en faisant varier les conditions de température et d'acidité. J'ai ainsi obtenu des fluorures très différents, qui constituaient indubitablement des variétés distinctes ou des mélanges de variétés de ce sel. *Ils avaient tous la même composition* $Fe^2F^6, 6H^2O$, mais ils différaient entre eux par leur couleur variant du blanc au rose violet, par la rapidité extrêmement variable de leur dissolution dans l'eau (de quelques minutes à 24 heures). Ils différaient en outre par la vitesse très variable avec laquelle s'effectuaient les pertes d'eau et de fluor à 95° et aussi par le nombre de molécules d'eau qu'ils conservent à cette température. Mais *ils se sont tous montrés identiques en dissolution, et, tous, ils perdent le tiers de leur fluor à 95° par le mécanisme que j'ai indiqué.*

J'ajouterai enfin que des températures supérieures à 100° modifient rapidement et profondément leur constitution intime.

Sulfate ferrique.

L'étude de la constitution du sulfate ferrique est beaucoup plus complexe et présente des difficultés beaucoup plus grandes. Car, d'une part, ainsi que je l'ai établi dans des mémoires antérieurs, le sulfate ferrique peut affecter plusieurs états moléculaires différents et, d'autre part, la molécule de ce sel est *complètement* détruite par la dissolution dans l'eau, de sorte que, pour avoir des renseignements sur sa constitution intime, j'ai dû employer des moyens détournés.

Mais il est nécessaire pour l'intelligence de ce qui va suivre, que je résume brièvement les résultats auxquels j'étais parvenu dans mes travaux antérieurs, résultats qui sont dispersés dans des mémoires différents. (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **11**, p. 263 et *C. R.*, 24 juin 1907).

J'ai établi l'existence :

1° De deux variétés isomères de sulfate anhydre de propriétés très différentes.

2° De trois variétés de sulfate hydraté, de propriétés et de constitutions complètement différentes.

3° D'un sulfate acide, véritable acide complexe, que j'ai appelé acide ferrisulfurique Fe^2O^3, $3SO^3$, SO^4H^2 Aq.

1° *Sulfate anhydre ordinaire* Fe^2O^3, $3SO^3$. — C'était le seul sulfate connu, que l'on obtient par le procédé classique, qui consiste à peroxyder une solution de sulfate ferreux en présence d'un excès d'acide sulfurique, évaporer à siccité, et chasser ensuite l'excès d'acide par la chaleur. *Ce sel est en réalité le produit de la décomposition par la chaleur de l'acide ferrisulfurique mentionné ci-dessus.* C'est une poudre blanche, qui, quoique pouvant se dissoudre dans l'eau en grande quantité, ne s'y dissout qu'avec une très grande lenteur (de 24 à 48 heures) en donnant une liqueur brun foncé. J'ai étudié le mécanisme de cette dissolution et fait voir que *ce sulfate ferrique est en réalité insoluble dans l'eau* et qu'il ne passe en dissolution qu'à la suite d'une décomposition profonde, que lui fait subir le contact prolongé de l'eau. La dissolution brune que l'on obtient, même la dissolution saturée, ne renferme pas le sulfate ; elle est un mélange d'acide sulfurique libre (ou de sulfate acide) et d'un sulfate basique soluble bien défini, qui joue, ainsi que je l'ai fait voir, un rôle fondamental dans l'histoire du sulfate ferrique.

2° *Sulfate hydraté jaune* Fe^2O^3, $3SO^3$, $9H^2O$. — C'est le produit de l'évaporation spontanée de la dissolution du sulfate anhydre précédent. J'ai établi le mécanisme très spécial de la formation de ce composé. J'ai fait voir que le sulfate hydraté n'est pas, comme les sels ordinaires, déposé directement par la dissolution. Mais il se produit en deux phases bien distinctes. La dissolution, qui, ainsi que je l'ai dit, n'est qu'un mélange de sulfate basique dissous et d'acide, dépose d'abord en s'évaporant le sulfate basique qu'elle renferme, puis ce sulfate basique solide se combine, pendant la dessication, avec la liqueur acide qui l'imprègne. Le résultat de cette combinaison est le sulfate jaune, Fe^2O^3, $3SO^3$, $9H^2O$.

J'ai fait voir qu'on obtient le même composé en laissant le sulfate anhydre *solide* s'hydrater spontanément dans une atmosphère d'humidité moyenne et j'ai pu établir que, dans ce cas encore, l'hydratation du sulfate anhydre solide est précédée de son dédoublement par la vapeur d'eau atmosphérique en sulfate basique et sulfate acide, qui se recombinent ensuite dans la même atmosphère, en donnant naissance au sulfate jaune.

Cet hydrate, qui est jaune serin, est immédiatement soluble dans l'eau. Dans toutes les circonstances que j'ai examinées, il se comporte comme une combinaison facilement dédoublable du sulfate

basique fondamental avec l'acide ferrisulfurique. On ne doit donc pas le considérer comme un sulfate normal.

3° *Sulfate hydraté blanc* Fe^2O^3, $3SO^3$, $9H^2O$. — L'hydrate jaune décrit ci-dessus ne constitue pas une forme stable du sulfate ferrique. Il se transforme spontanément, plus ou moins rapidement, suivant les circonstances, en un produit de composition identique, mais qui est absolument blanc et dont les propriétés sont différentes. J'ai étudié les circonstances de cette transformation et j'ai fait voir qu'elle se produit quand on place le sulfate jaune dans une atmosphère plus humide que celle dans laquelle il a pris naissance. Dans ces conditions il se dédouble à nouveau en sulfate basique et sulfate acide, puis ces deux composés se recombinent à nouveau lentement, dans des conditions différentes de celles qui ont donné naissance au sulfate jaune, et le résultat de cette nouvelle combinaison, est le sulfate blanc, forme stable du sulfate hydraté.

Le sulfate blanc diffère surtout du sulfate jaune en ce qu'il n'est pas dédoublable, si ce n'est par la dissolution dans l'eau, qui le détruit, comme toutes les variétés de sulfate. Mais il est soluble dans l'alcool, tandis que le sulfate jaune est immédiatement dédoublé par lui en sulfate basique fondamental insoluble dans l'alcool et sulfate acide soluble.

On peut considérer le sulfate blanc comme la forme normale du sulfate ferrique hydraté.

4° *Sulfate hydraté jaune brun* Fe^2O^3, $3SO^3$, $3H^2O$. — Ce sel se produit quand on maintient le sulfate blanc normal à l'étuve à 100°. Celui-ci perd six molécules d'eau et se transforme en ce nouveau composé, dont je ferai l'étude plus loin et qui, ainsi que je l'établirai, *est un complexe*.

5° *Nouveau sulfate anhydre*. — Ce composé résulte de la déshydratation complète du sulfate blanc à 175°. Le sulfate anhydre ainsi obtenu est jaune brun clair. Il diffère du sulfate anhydre habituel, décrit ci-dessus (qui provient de la destruction par la chaleur de l'acide ferrisulfurique) par ce caractère essentiel qu'*il se dissout dans l'eau en quelques minutes*. Il a donc une constitution complètement différente.

Telles sont les cinq variétés de sulfate ferrique dont j'ai établi antérieurement l'existence. Nous devons supposer, en raison de leurs propriétés très différentes, qu'elles ont des constitutions très différentes. Et il serait intéressant d'établir, au point de vue général de la constitution des sels, en quoi diffèrent ces constitutions.

Malheureusement on ne peut pas les étudier en dissolution dans l'eau, parce que la dissolution les détruit complètement. En dissolvant dans l'eau l'une quelconque de ces cinq variétés, quoique les circonstances de la dissolution varient de l'une à l'autre, le résultat final est toujours le même ; les cinq dissolutions sont identiques, comme le montre notamment leur étude cryoscopique. Le point de congélation est le même pour toutes, aussi bien immédiatement après la dissolution qu'à une époque quelconque. L'hydrolyse est complète.

Aussi me suis-je adressé, pour étudier ce problème, à la dissolution dans l'alcool, qui est beaucoup moins brutale et qui respecte dans une certaine mesure la constitution de la molécule du sulfate.

De ces cinq variétés, quatre sont solubles dans l'alcool à 96°. Seul le sulfate hydraté jaune y est insoluble. J'ai dit qu'il était immédiatement dédoublé par l'alcool en sulfate basique fondamental insoluble dans l'alcool et sulfate acide. Ses propriétés doivent d'ailleurs le faire considérer, non pas comme un véritable sulfate, mais comme une combinaison facilement dédoublable de sulfate basique et de sulfate acide.

Les quatre variétés solubles dans l'alcool le sont dans des conditions bien différentes. Tandis que, pour trois d'entre elles (les 2 sulfates anhydres et le sulfate blanc normal à $9H^2O$), la dissolution se fait avec une extrême lenteur (de un à deux mois), pour la quatrième la dissolution est très rapide (à peine une heure). Les quatre dissolutions obtenues sont d'ailleurs identiques, c'est-à-dire, que par évaporation, elles donnent naissance au même composé, dont je parlerai plus loin. Dans ces conditions, il semble logique d'admettre que, tandis que les trois premières variétés ne sont entrées en dissolution qu'à la faveur d'une lente transformation moléculaire, provoquée par la petite quantité d'eau que renferme l'alcool, la quatrième y est au contraire soluble par nature.

C'est cette variété dont je me propose d'étudier la constitution. Sa composition est $Fe^2O^3, 3SO^3, 3H^2O$. Je rappelle dans quelles conditions on l'obtient. On part du sulfate normal hydraté blanc $Fe^2O^3, 3SO^3, 9H^2O$. Quand on maintient ce sel à 100°, il perd six molécules d'eau. Il a alors subi une transformation complète. De blanc, il est devenu jaune. De plus, tandis que le sel à $9H^2O$ exige plus d'un mois pour se dissoudre dans l'alcool à 96°, le sel à trois molécules se dissout en moins d'une heure. Ce seul fait est la preuve d'une transformation moléculaire profonde. La transformation n'est d'ailleurs réalisée que lorsque les six molécules d'eau sont parties, car, si on met au contact de l'alcool un produit

plus riche en eau, celui-ci le dédouble en sulfate immédiatement soluble et en sulfate lentement soluble.

Suivant la théorie de M. Wyrouboff, le sel normal, le sulfate blanc, doit être formulé $Fe^2(OH)^6, 3SO^4H^2 + 3H^2O$. L'hydrate ferrique et l'acide y sont en présence sans que leur saturation réciproque ait donné lieu à une élimination d'eau. Sous l'action de la chaleur, le sel normal perd, en plus des trois molécules d'eau supplémentaires (qui ne sont pas de l'eau de constitution) trois autres molécules, provenant d'une saturation incomplète de l'hydrate ferrique par l'acide. Le nouveau composé $Fe^2O^3, 3SO^3, 3H^2O$ doit être formulé $[Fe^2.3SO^3](OH)^6$: il ne doit plus posséder les propriétés d'un sel, mais il doit se comporter comme l'hydrate d'un radical complexe et ses six hydroxyles peuvent, ou bien être analogues aux hydroxyles alcooliques (cas de l'oxalate chromique normal) ou bien être, les uns alcooliques, les autres acides (cas du sulfate vert de chrome).

Je vais montrer que ces prévisions se réalisent, que le composé, en solution alcoolique, se comporte comme un complexe et qu'on peut y admettre l'existence de deux hydroxyles à fonction acide et aussi de deux de ces hydroxyles que M. Wyrouboff rapproche des hydroxyles alcooliques.

Le complexe est fragile. Pour constater son existence, il convient d'opérer de la façon suivante. A la solution alcoolique très étendue (centi-normale) on mêle aussi brusquement que possible une solution exactement équivalente décinormale aqueuse de chlorure de baryum. Dans ces conditions il ne se produit aucun précipité de sulfate de baryum ; la liqueur est très légèrement louche. Or, dans les mêmes conditions, une solution alcoolique centinormale d'acide sulfurique donne un précipité de sulfate de baryum en flocons blancs. J'étudierai dans un autre travail le complexe ferro-barytique qui prend naissance dans cette réaction, je voulais seulement prouver l'existence du complexe.

L'existence de deux hydroxyles acides peut se manifester de plusieurs façons. En premier lieu, si on évapore dans le vide la solution alcoolique, jusqu'à poids constant, on obtient une matière solide jaune, qui a la composition $Fe^2O^3, 3SO^3, 2H^2O, 2C^2H^6O$ (1). Dans cette matière, l'alcool est véritablement combiné avec le sulfate ferrique ; ce n'est pas de l'alcool de cristallisation. Si, en effet, on étudie l'action de la chaleur sur ce composé, on constate qu'une des deux molécules d'eau part beaucoup plus facilement

(1) Trouvé : $Fe^2O^3 = 1$; $SO^3 = 3.03$; $H^2O = 1.99$; $C^2H^6O = 1.98$.

que l'autre, et sans rien changer à l'aspect du produit (vers 105°), que l'autre part simultanément avec l'alcool (vers 115°) et que, pendant cette période, le produit subit une modification profonde, qui se traduit par un noircissement momentané de la matière et une forte odeur de caramel ; puis la couleur noire disparaît et on a comme résidu du sulfate ferrique anhydre. *L'alcool est donc combiné intimement avec le sulfate*. Si, d'autre part, on dissout le composé dans l'eau, l'alcool se sépare à l'état libre (comme le montrent les mesures cryoscopiques) ce qui prouve qu'*il n'est pas uni avec l'acide sulfurique*, car, dans ce cas, on trouverait dans la dissolution aqueuse de l'acide sulfovinique comme je l'ai constaté dans la décomposition par l'eau de l'éther éthylique de l'acide ferrisulfurique (*loc. cit.*). Il est donc logique d'admettre que l'alcool s'est uni au complexe par l'intermédiaire de deux hydroxyles acides, et on peut formuler la combinaison ainsi :

$$Fe^2O^3,3SO^3,2H^2O,2C^2H^6O = (Fe^2,3SO^3)(OH)^4(OC^2H^5)^2 + H^2O$$

en mettant en vedette la molécule d'eau qui part vers 100° :

On peut d'ailleurs constater directement la présence de deux hydroxyles acides dans la molécule de l'hydrate ferrique de la façon suivante. On précipite la solution alcoolique de sulfate par une quantité équivalente de soude en solution alcoolique. L'hydrate ferrique, ainsi précipité, est mis en contact avec six molécules de soude dissoutes dans l'alcool à 90°. On porte à l'ébullition cinq minutes ; si on titre alors la soude existant dans la liqueur alcoolique, séparée par décantation de l'hydrate, on constate qu'il manque deux molécules de soude, qui ont été fixées par l'hydrate (trouvé 1^{mol},98).

J'ai dit qu'on peut admettre également l'existence de deux hydroxyles de même nature que ceux qui permettent la fixation de l'acide sulfurique par le sulfate vert de chrome (ou de l'acide oxalique par l'oxalate de chrome) dans la formation de l'acide chromosulfurique (ou chromoxalique). On peut en effet considérer l'acide ferrisulfurique (*Ann.*, *loc. cit.*) $Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 2H^2O$ comme dérivant du complexe ferrique de la façon suivante :

$$(Fe^2,3SO^3)(OH)^6 + SO^4H^2 = H^2O + (Fe^2,3SO^3)O,(OH)^4,SO^4H^2$$

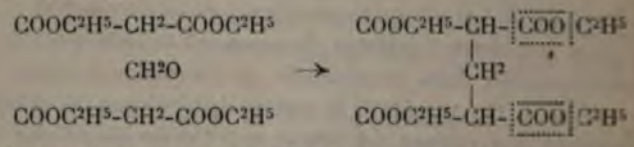
En résumé, le sulfate $Fe^2O^3, 3SO^3, 3H^2O$ se rapproche, par sa constitution et ses propriétés du sulfate vert de chrome $Cr^2O^3, SO^3, 5H^2O$; il en diffère cependant : 1° En ce qu'il ne peut fixer d'une molécule d'acide sulfurique, au lieu de trois, que fixe le sulfate de chrome, propriété que doit celui-ci à la présence de

deux molécules d'eau en plus, ainsi que le montre la théorie de M. Wyrouboff; 2° en ce que, par contre, il peut se combiner avec deux molécules d'alcool, propriété qu'il doit à la présence de deux hydroxyles acides, qui, dans le cas du sulfate chromique, sont inclus dans le complexe.

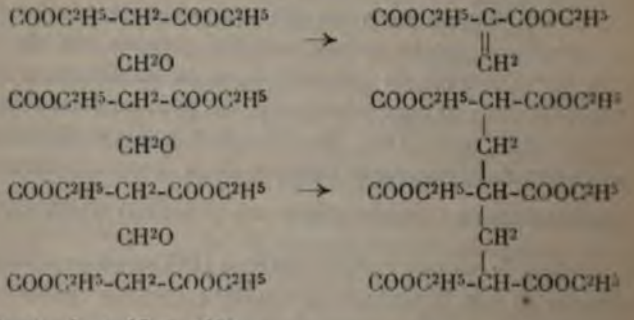
N° 50. — Note sur la préparation de l'acide glutarique par la méthode de Knœvenagel; par M. H. GAULT.

(15.3.1912)

Au cours de recherches récentes, qui ont nécessité la mise en œuvre de quantités assez considérables d'acide glutarique, j'ai été amené à modifier légèrement la méthode de préparation de cet acide (1), méthode due à Knœvenagel et qui consiste à condenser deux molécules de malonate d'éthyle avec une molécule d'aldéhyde formique en présence de petites quantités de diéthylamine ou de pipéridine et à saponifier l'éther méthylènedimalonique formé (I) :



Cette condensation est en effet toujours accompagnée, si l'on se place exactement dans les conditions de la théorie, de réactions accessoires qui diminuent très sensiblement le rendement en éther méthylènedimalonique *pur* et donnent respectivement naissance, d'une part à de petites quantités d'éther méthylènemonomalonique (2) (II) et, d'autre part, à une proportion notable d'éther pentane-hexacarbonique (3) (III) :



(1) *D. ch. G.*, t. **27**, p. 2346.
(2) *Chem. Soc.*, t. **73**, p. 330 ; *C. Bl.*, 1898, t. **2**, p. 1169.
(3) *Proceed. Chem. Soc.* t. **16**, p. 16; *Chem. Soc.*, t. **77**, p. 294.

Par distillation du produit brut résultant de la condensation, on recueille en effet, à côté de méthylènedimalonate d'éthyle, une portion intermédiaire ($Eb_{12\text{-}13}$ 130-190°) renfermant de l'éther méthylènemonomalonique monomoléculaire (caractérisé par son point d'ébullition et sa transformation facile en polymère correspondant (1) et un résidu ou une portion supérieure très notables ($Eb_{12\text{-}13} > 220°$) constitués par de l'éther pentanehexacarbonique. C'est ainsi, par exemple, qu'une condensation mettant effectivement en jeu 415 gr. de malonate d'éthyle a fourni finalement, outre une petite quantité de méthylènemonomalonate d'éthyle, 280 gr. d'éther méthylènedimalonique rectifié ($Eb_{12\text{-}13}$ 195-198°) et 65 gr. de résidu cristallisant par refroidissement et constitué presque uniquement par de l'éther pentanehexacarbonique (R^t en éther méthylènedimalonique 65 0/0).

Éther pentanehexacarbonique, longues aiguilles recristallisant dans l'alcool étendu, F. 56°.

Analyse. — Subst., 0gr,2285 ; CO^2, 0,gr4559 ; H^2O, 0gr,1486. — Trouvé : C 0/0, 54.42 ; H, 7.27.

Poids moléculaire. — Subst., 2gr,7020 ; acide acétique, 30gr,02231 ; Δ, 0,70, — Trouvé : M, 501. — Calculé pour $C^{22}H^{30}O^{12}$: (=504) : C 0/0, 54.76, H. 7.16.

Si l'on considère les proportions relatives d'aldéhyde formique et de malonate d'éthyle qui donnent respectivement naissance à l'éther méthylènemonomalonique (I), à l'éther pentanehexacarbonique (II) et à l'éther méthylènedimalonique (III) :

	Aldéhyde formique.	Éther malonique.
(I).....	2	2
(II).....	2	3
(III).....	2	4

on voit qu'en augmentant la masse de malonate d'éthyle employé par rapport à la masse d'aldéhyde formique, on améliorera certainement le rendement en éther méthylènedimalonique.

J'ai en effet vérifié qu'en employant 3 ou mieux 4 molécules de malonate d'éthyle pour 1 molécule d'aldéhyde formique, le rendement, après rectification des différentes portions obtenues à la distillation, passe de 65-70 0/0 à 80-85 0/0 en éther méthylène-dimalonique pur. Il est entendu que les rendements sont calculés sur le malonate d'éthyle ayant participé réellement à la réaction.

Mode opératoire. — On mélange 100 gr. (4 mol.) de malonate d'éthyle avec 12 gr. (1 mol.) d'aldéhyde formique à 40 0/0. Après

refroidissement dans la glace fondante, on ajoute toujours à froid, 1 gr. à 1gr,5 de diéthylamine ou de pipéridine en une fois. On laisse ensuite revenir à température ordinaire et après dix-huit à vingt-quatre heures de contact, on chauffe au B.-M. pendant trois ou quatre heures. Il est bon d'agiter fréquemment le mélange pendant ces diverses opérations. On reprend à l'éther, on décante, sèche la solution éthérée, évapore l'éther au B.-M. et distille dans le vide sous pression réduite :

9 opérations de 100 gr. ont fourni :

Malonate d'éthyle récupéré	475gr
Méthylènedimalonate d'éthyle	360
Résidu (pentanehexacarbonate d'éthyle)	55
Rendement	81-82 %

Saponification de l'éther méthylènedimalonique. — Acide glutarique. — On verse dans un mélange à l'ébullition de 600 gr. d'HCl concentré et 1200 gr. d'eau, 300 gr. d'éther méthylènedimalonique rectifié et l'on prolonge l'ébullition jusqu'à dissolution complète (environ cinq ou six heures). On évapore ensuite à sec au B.-M. dans le vide et l'acide glutarique cristallise par refroidissement : Rt quantitatif.

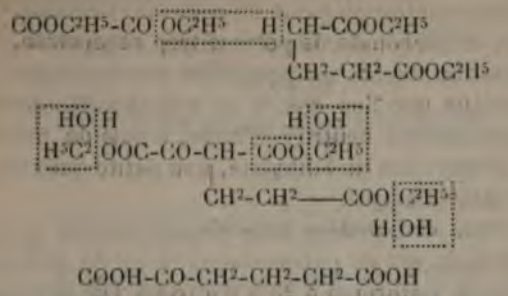
L'acide ainsi obtenu est très suffisamment pur pour être utilisé immédiatement comme matière première. On peut en particulier l'éthérifier directement par l'alcool et l'acide sulfurique sans passer par l'intermédiaire de l'anhydride, et l'éther glutarique formé passe entièrement à distillation, *sans portions supérieures*, à 115-120° sous 12-13 millimètres.

N° 51. — Recherches sur les α-cétodiacides acycliques. Acide α-cétoadipique ; par M. H. GAULT.

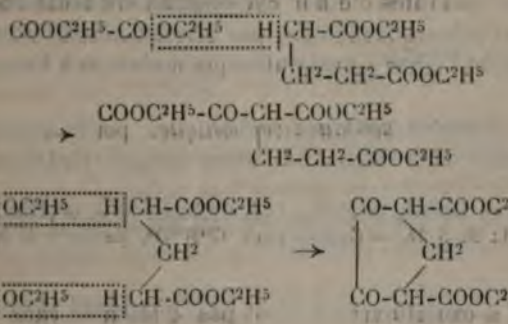
(5.3.1912.)

Les premiers résultats obtenus dans l'étude des α-cétodiacides ont été précédemment exposés dans plusieurs mémoires parus dans ce bulletin (E. Blaise et H. Gault, *Bull.* (4), t. 9, p. 451, 458, 588). J'ai dirigé plus récemment mes recherches sur l'acide α-cétoadipique et la méthode que j'ai employée à sa préparation ne diffère pas de la méthode générale antérieurement décrite : elle repose essentiellement sur le dédoublement acide de l'éther α-oxalglutarique, α-cétotriéther résultant de la condensation sous l'in-

ence de l'éthylate de sodium, de l'éther oxalique avec l'éther glutarique :



Ether α-oxalglutarique. — La condensation de l'éther oxalique avec l'éther glutarique peut, suivant les conditions dans lesquelles elle se place, donner naissance soit à l'éther α oxalglutarique (I), soit à l'éther cyclopentanedionedicarbonique (II). Cette deuxième réaction avait seule été signalée jusqu'à présent (1).



J'ai obtenu très facilement l'éther α-oxalglutarique avec d'excellents rendements en opérant de la manière suivante :

Mode opératoire. — On verse l'éther oxalique (1 mol. + 20 0/0) par petites portions sur l'éthylate de sodium sec (1 mol. + 20 0/0) exempt d'alcool, en suspension dans l'éther absolu. Après refroidissement, on ajoute le glutarate d'éthyle (1 mol) en maintenant le mélange à 0°. On laisse la réaction se poursuivre à basse température (eau froide). Au bout de deux jours, on verse le mélange dans un excès d'acide sulfurique 20 0/0 mélangé de glace et on reprend à l'éther l'huile qui se sépare. La solution éthérée est concentrée, puis épuisée autant de fois que cela est nécessaire

(1) *D. ch. Ges.* t. 27, p. 967 ; t. 30, p. 1470 ; t. 35, p. 3201 ; comparez *Am. Chem. Journ.*, t. 30, p. 450.

avec une solution de carbonate de potasse (1 : 4) : l'éther α-oxalglutarique passe intégralement en solution. Lorsque l'on emploie une solution de carbonate de potasse trop concentrée, on observe une précipitation du sel de potassium correspondant de l'éther α-oxalglutarique que l'on essore et lave abondamment à l'éther.

La solution éthérée neutre renferme, à côté de toluène provenant de la préparation de l'éthylate, une petite quantité de glutarate et d'oxalate d'éthyle.

Les solutions carbonatées sont réunies, lavées à l'éther, puis, après addition du sel de potassium qui a pu se précipiter, acidifiées par l'acide sulfurique à 20 0/0 à froid. On reprend à l'éther l'huile qui se sépare et l'on obtient finalement après évaporation de l'éther, l'α-oxalglutarate d'éthyle sous forme d'une huile assez épaisse, faiblement colorée en jaune, colorant le perchlorure de fer en rouge violet. R^1 (glutarate récupéré déduit) : 83-85 0/0.

L'éther ainsi obtenu ne renferme, si l'on a bien opéré, que de très faibles quantités d'éther cyclopentanedionedicarbonique qui se sépare d'ailleurs facilement par cristallisations successives au sein même de l'éther α-oxalglutarique maintenu à basse température :

Ether cyclopentanedionedicarbonique, petits cristaux blancs recristallisant dans l'alcool ou l'alcool étendu. F. 118-120°.

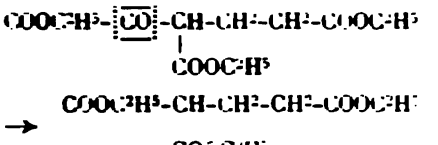
Analyse. — Subst., 0gr,2170 ; CO^2, 0gr,4337 ; H^2O, 0gr,1159. — Trouvé : C 0/0, 54.51 ; H, 5.97. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^6$, (=242) : C 0/0, 54.50 ; H, 5.78.

L'éther α-oxalglutarique n'est pas distillable sans décomposition, même sous pression réduite (v. plus loin), mais on l'obtient très suffisamment pur en le soumettant à 1 ou 2 reprises à un traitement analogue au précédent : dissolutions dans les carbonates alcalins suivies de reprécipitations par les acides étendus. Il suffit ensuite de le sécher dans le vide sur l'acide sulfurique.

Analyse. — Subst., 0gr,2791 ; CO^2, 0gr,5567 ; H^2O, 0gr,1750. — Trouvé : C 0/0, 54.29 ; H, 7.01. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^7$ (=288) : C 0/0, 54.17 ; H, 6.04.

Ether α-carboxyglutarique. — Lorsque l'on tente de distiller l'éther α-oxalglutarique soit à pression ordinaire, soit même sous pression réduite, il se produit un dégagement abondant d'oxyde de carbone, puis, dès que le dégagement a cessé, le produit résiduel distille sans décomposition, même à pression ordinaire : *Eb.* 285° ; Eb_{40} 203° ; Eb_{10} 161°. Le produit obtenu ne colore plus le perchlorure de fer. Comme le montre son point d'ébullition

son analyse et son mode même de formation, c'est l'éther propane-α,α,γ-tricarbonique ou éther α-carboxyglutarique (1) :



$$COOC^2H^5-\boxed{CO}-CH-CH^2-CH^2-COOC^2H^5$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad COOC^2H^5$$
$$\rightarrow \quad COOC^2H^5-CH-CH^2-CH^2-COOC^2H^5$$
$$\qquad\qquad\quad COOC^2H^5$$

Analyse. — Subst., 0gr,2533; CO^2, 0gr,5144; H^2O, 0gr,1799. — Trouvé : C 0/0, 55,38; H, 7,94. — Calculé pour $C^{12}H^{20}O^6$ = 250 : C 0/0, 55,38; H, 7,69.

L'éther α-oxalglutarique fournit très facilement les dérivés de sa fonction cétone.

Phénylhydrazone de l'éther α-oxalglutarique $COOC^2H^5.C=N.NHC^6H^5.CH(COOC^2H^5).CH^2.CH^2.COOC^2H^5$. — On mélange des quantités équimoléculaires d'éther α-oxalglutarique et de phénylhydrazine en solution alcoolique concentrée. Le phénylhydrazone se précipite au bout de peu de temps et recristallise dans l'alcool étendu. F. 114-115°.

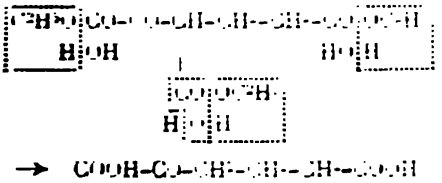
Analyse. — Subst., 0gr,2033; N 14 cc à 17° 738mm5. — Trouvé : N 0/0, 7,92. — Calculé pour $C^{18}H^{26}O^6N^2$ = 378 : N 0/0, 7,41.

Semicarbazone de l'éther α-oxalglutarique $COOC^2H^5.C=NNH.CONH^2.CH(COOC^2H^5).CH^2.CH^2.COOC^2H^5$. — On fait agir molécule à molécule l'acétate de semicarbazide sur l'éther α-oxalglutarique en milieu hydro-alcoolique. La semicarbazone se précipite lentement et recristallise dans l'eau chaude. F. 128°.

Analyse. — Subst., 0gr,1225; N, 13cc,5 à 18° 724 mm. — Trouvé : N 0/0, 12,32. — Calculé pour $C^{14}H^{23}O^6N^3$ = 345 : N 0/0, 12,17.

Acide α-céto-adipique.

L'éther α-oxalglutarique dont j'ai exposé la préparation dans le précédent mémoire se saponifie très facilement sous l'influence des acides minéraux étendus à l'ébullition en donnant naissance à l'acide β-cétoadipique :



$$\boxed{C^2H^5O}\boxed{CO-CO-CH-CH^2-CH^2-CO}\boxed{OC^2H^5}$$
$$\boxed{H}\boxed{OH} \qquad\qquad\qquad \boxed{HO}\boxed{H}$$
$$\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad \boxed{CO}\boxed{OC^2H^5}$$
$$\qquad\qquad \boxed{H}\boxed{O}\boxed{H}$$
$$\rightarrow \quad COOH-CO-CH^2-CH^2-CH^2-COOH$$

(1) *D. ch. G.*, t. 24, p. 262.

Mode opératoire. — On introduit dans un mélange à l'ébullition d'acide chlorhydrique (2 part.) et d'eau (4 part.) 1 part. d'éther α-oxalglutarique. On maintient l'ébullition jusqu'à dissolution complète et cessation de dégagement de CO^2. A ce moment, la solution primitivement incolore commence à se colorer en jaune; on évapore ensuite au B.-M. dans le vide. On redissout l'acide, avant solidification, dans une petite quantité d'acide acétique à chaud en laissant cristalliser par refroidissement ou bien l'on extrait mécaniquement la masse cristalline obtenue après solidification en agitant avec de l'éther absolu froid: il suffit ensuite d'essorer et de laver à plusieurs reprises avec un mélange d'éther absolu et d'éther de pétrole froid. Les eaux mères et les liquides de lavage fournissent encore par évaporation ultérieure une nouvelle quantité d'acide α-cétoadipique. R' 75-80 0/0.

L'acide ainsi obtenu est légèrement coloré en jaune. On peut l'obtenir directement tout à fait incolore par saponification chlorhydrique de son éther éthylique (v. plus loin) et évaporation de la solution chlorhydrique au B.-M. dans le vide.

L'acide α-cétoadipique est très soluble dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone; très peu soluble à froid, il est soluble à chaud dans l'éther; il est insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole.

On peut le faire recristalliser par refroidissement de sa solution éthérée ou par évaporation de ses solution aqueuse ou alcoolique.

L'acide α-cétoadipique cristallise anhydre dans l'éther, l'alcool et l'eau et fond à 126-127°; on peut toutefois, par évaporation très lente de sa solution aqueuse, isoler un hydrate cristallisant en prismes incolores à faces courbes, mais extrêmement instable : il s'effleurit, en effet, immédiatement à l'air et fond dans son eau de cristallisation vers 90-95°.

Analyse. — Subst., 0gr,2524; CO^2, 0gr,4192; H^2O, 0gr,1116. — Trouvé : C 0/0 45.29; H, 4.94. — Calculé pour $C^6H^8O^5$ (= 160) : C 0/0, 45.00; H. 5.00.

Titrage. — Subst., 0gr,3266; NaOH N/2,8cc,2. — Trouvé : M, 159,2. — Calculé : M, 160.

Sels de l'acide α-cétoadipique. — L'acide α-cétoadipique, comme en général tous les acides α-cétoniques, ne donne que très difficilement des sels cristallisés. Les essais que j'ai effectués en vue de préparer des sels alcalins ou de métaux lourds ne m'ont fourni que des produits insuffisamment purs pour être soumis à l'analyse.

Phénylhydrazone $COOH.C(=N.NH.C^6H^5)CH^2.CH^2.CH^2COOH$. —On mélange des quantités équimoléculaires d'acide α-cétoadipique

et de chlorhydrate de phénylhydrazine en solution hydroalcoolique. La phénylhydrazone se précipite immédiatement à l'état solide, si la proportion d'alcool est suffisante dans le mélange. Petits cristaux légèrement colorés en jaune et recristallisant dans l'alcool étendu. F. 141°.

Analyse. — Subst., 0gr,1625; N, 16cc,5 à 20° (743mm,9). — Trouvé : N 0/0, 11.56. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4N^2$ (= 250) : N 0/0, 11.20.

Semicarbazone. $COOH.C(=N.NH.CO.NH^2).(CH^2)^3.COOH$. — L'acétate ou le chlorhydrate de semicarbazide réagissent presque instantanément sur l'acide α-cétoadipique en milieu aqueux et la semicarbazone se prend en masse. Recristallisée dans l'eau bouillante, elle fond vers 210-215° (déc.) et est insoluble dans les dissolvants organiques habituels.

Analyse. — Subst., 0gr,0892; N, 15cc,1 à 20° (743mm,9). — Trouvé : N 0/0, 19,31. — Calculé pour $C^7H^{11}O^3N^3$ (= 217) : N 0/0, 19.35.

Oxime, acide α-oximidoadipique $COOH.C(=NOH).CH^2.CH^2.CH^2.COOH$. — On mélange en solution aqueuse 1 molécule d'acide α-cétoadipique et 1 molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine. L'oxime commence presque immédiatement à se précipiter si l'on a soin d'opérer en solution suffisamment concentrée. Recristallisée dans l'eau tiède, elle forme de petits mamelons incolores fondant à 151-152° en se décomposant. La recristallisation de l'oxime dans l'eau doit être effectuée avec beaucoup de prudence par suite de son instabilité, et on peut plus simplement l'obtenir tout à fait pure en partant d'acide α-cétoadipique et en lavant soigneusement les cristaux obtenus à l'eau glacée.

L'oxime α-cétoadipique a déjà été obtenue par une méthode différente par Dieckmann (1) qui a mis en évidence l'extrême facilité avec laquelle elle se transforme, sous l'action directe de la chaleur et par perte simultanée de H^2O et CO^2, en seminitrile glutarique. Ce dédoublement s'effectue avec la même facilité lorsqu'on porte la solution aqueuse de l'oxime à une température voisine de l'ébullition :

$$\begin{array}{l} \boxed{COO}\,\boxed{H}-C-(CH^3)^2-COOH \\ \qquad\quad \boxed{OH}\,\boxed{N} \end{array} \longrightarrow CN.(CH^3)^2.COOH$$

Analyse. — Subst., 0gr,2101; N, 15cc,7 à 20° (734 mm.). — Trouvé : N 0/0, 8.00. — Calculé pour $C^6H^9O^3N$ (= 175) : N 0/0, 8.00.

α-Cétoadipate d'éthyle $COOC^2H^5CO.(CH^2)^3.COOC^2H^5$. — L'éther α-cétoadipique s'obtient très facilement soit par chauffage

(1) *D. ch. G.*, t. **33**, p. 586.

plus riche en eau, celui-ci le dédouble en sulfate immédiatement soluble et en sulfate lentement soluble.

Suivant la théorie de M. Wyrouboff, le sel normal, le sulfate blanc, doit être formulé $Fe^2(OH)^6$, $3SO^4H^2 + 3H^2O$. L'hydrate ferrique et l'acide y sont en présence sans que leur saturation réciproque ait donné lieu à une élimination d'eau. Sous l'action de la chaleur, le sel normal perd, en plus des trois molécules d'eau supplémentaires (qui ne sont pas de l'eau de constitution) trois autres molécules, provenant d'une saturation incomplète de l'hydrate ferrique par l'acide. Le nouveau composé Fe^2O^3, $3SO^3$, $3H^2O$ doit être formulé $[Fe^2.3SO^3](OH)^6$: il ne doit plus posséder les propriétés d'un sel, mais il doit se comporter comme l'hydrate d'un radical complexe et ses six hydroxyles peuvent, ou bien être analogues aux hydroxyles alcooliques (cas de l'oxalate chromique normal) ou bien être, les uns alcooliques, les autres acides (cas du sulfate vert de chrome).

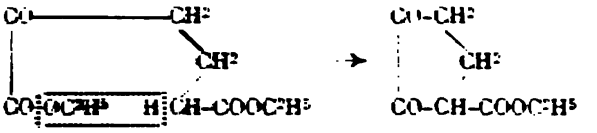
Je vais montrer que ces prévisions se réalisent, que le composé, en solution alcoolique, se comporte comme un complexe et qu'on peut y admettre l'existence de deux hydroxyles à fonction acide et aussi de deux de ces hydroxyles que M. Wyrouboff rapproche des hydroxyles alcooliques.

Le complexe est fragile. Pour constater son existence, il convient d'opérer de la façon suivante. A la solution alcoolique très étendue (centi-normale) on mêle aussi brusquement que possible une solution exactement équivalente décinormale aqueuse de chlorure de baryum. Dans ces conditions il ne se produit aucun précipité de sulfate de baryum ; la liqueur est très légèrement louche. Or, dans les mêmes conditions, une solution alcoolique centinormale d'acide sulfurique donne un précipité de sulfate de baryum en flocons blancs. J'étudierai dans un autre travail le complexe ferro-barytique qui prend naissance dans cette réaction, je voulais seulement prouver l'existence du complexe.

L'existence de deux hydroxyles acides peut se manifester de plusieurs façons. En premier lieu, si on évapore dans le vide la solution alcoolique, jusqu'à poids constant, on obtient une matière solide jaune, qui a la composition Fe^2O^3, $3SO^3$, $2H^2O$, $2C^2H^6O$ (1). Dans cette matière, l'alcool est véritablement combiné avec le sulfate ferrique ; ce n'est pas de l'alcool de cristallisation. Si, en effet, on étudie l'action de la chaleur sur ce composé, on constate qu'une des deux molécules d'eau part beaucoup plus facilement

(1) Trouvé : $Fe^2O^3 = 1$; $SO^3 = 3.03$; $H^2O = 1.90$; $C^2H^6O = 1.98$.

Cette réaction qui devait, dans mon esprit, me conduire à l'éther cyclopentanedionemonocarbonique :



est générale et s'applique à tous les éthers d'acides α-cétoniques mono- ou polybasiques. Les recherches que j'ai effectuées dans cette voie, et qui embrassent un certain nombre de termes d'éthers α-cétoniques, seront exposées ultérieurement dans ce Bulletin.

N° 52. — Sur les cyanhydrines, les amides benzoylées des aldéhydes et les alcools correspondants ; par MM. J. ALOY et Ch. RABAUT.

(9.3.1912)

Dans divers mémoires, Francis et Davis (1) ont indiqué une méthode commode d'obtention des cyanhydrines acylées par l'action sur les aldéhydes d'un chlorure d'acide et de cyanure de potassium en solution.

Étant données les difficultés de préparation des cyanhydrines des aldéhydes-phénols, surtout dans le cas où les deux groupements sont en position para, il nous a semblé intéressant d'appliquer cette méthode à ces cas particuliers et d'essayer de préparer ainsi certains acides-alcools dont le rôle biologique est considérable.

Nous avons employé comme chlorure le chlorure de benzoyle. En faisant agir sur divers aldéhydes-phénols, du chlorure de benzoyle en présence de cyanure de potassium on obtient des cyanhydrines analogues à celles décrites par Davis et Francis, mais contenant deux groupes benzoyle, l'un étant fixé sur la fonction phénol.

Il est donc nécessaire, pour obtenir un bon rendement, d'employer deux molécules de chlorure et deux de cyanure pour une d'aldéhyde.

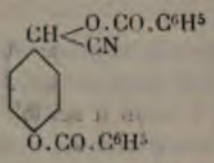
non pas comme il avait été indiqué par erreur dans un mémoire antérieur (C. R., t. 153, p. 107), à la valérolactone à laquelle se rattache seule la cétolactone correspondant au pyruvate d'éthyle.

(1) FRANCIS et DAVIS, *Chem. Soc.*, t. 95, p. [illegible] 1909 et [illegible] 97, p. [illegible] 1910.

Voici, dans le cas de l'aldéhyde para-oxybenzoïque, la technique employée : dans un flacon de 250 cc. on agite 12 gr. (1/10 mol. environ) d'aldéhyde p-oxybenzoïque avec une solut. de 14 gr. 2/10 mol.) de cyanure de potassium à 98-99 0/0 dans 120 cc. d'eau ; la dissolution est presque immédiate. On ajoute ensuite peu à peu 28 gr. (2/10 mol.) de chlorure de benzoyle récemment distillé ; pendant toute l'opération qui dure environ un quart d'heure il est nécessaire d'agiter vigoureusement le flacon dont la température s'élève légèrement.

Au début il se produit un précipité rouge qui peu à peu se décolore. On a finalement un précipité pulvérulent qui est filtré à la trompe, lavé à l'eau et à l'alcool étendu. Une bonne méthode de purification consiste à épuiser par l'éther, dans lequel la cyanhydrine est insoluble. Pour avoir ce corps cristallisé et en même temps achever sa purification, on le dissout dans du chloroforme sec, où il est très soluble, et l'on ajoute un excès d'éther anhydre. Il se présente alors sous forme de cristaux brillants fondant à 143-144°, insolubles dans l'eau, l'alcool étendu, l'éther, très solubles dans le chloroforme.

C'est bien la cyanhydrine dibenzoylée :



en effet on obtient le même corps en partant de l'aldéhyde p-oxybenzoïque benzoylé $\underset{(1)}{COH}C^6H^4.\underset{(4)}{O}.CO.C^6H^5$ préparé suivant les indications de Kopp (1).

L'analyse a donné : N 0/0, trouvé 4.10 ; théorie pour $C^{22}H^{15}O^3N$, N 0/0, 4,10.

Cette même réaction, appliquée à l'aldéhyde orthohomopara-oxybenzoïque $\underset{(1)}{COH}.\underset{(3)}{CH^3}.C^6H^3.\underset{(4)}{OH}$ préparé par la méthode de Tiemann et Schotten (2) nous a donné des cristaux blancs fondant à 124-125°.

Avec la vanilline $\underset{(3)}{CH^3.O}, \underset{(4)}{OH}.C^6H^3.\underset{(1)}{COH}$ le produit obtenu fondait à 146-147°.

(1) Kopp. *Ann. Chem.*, t. 277, p. 350 ; 1893.
(2) Tiemann et Schotten. *B. ch. G.*, t. 11, p. 767 ; 1878.

Ces composés sont insolubles dans l'eau et l'éther, très solubles dans le chloroforme. Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde salicylique et l'aldéhyde orthohomosalicylique donnent des dérivés liquides à la température ordinaire.

Fait digne de remarque, toutes ces cyanhydrines substituées, présentent à l'inverse des autres cyanhydrines une grande stabilité et peuvent être maintenues plusieurs heures à 100° sans être décomposées. La facilité de préparation et le rendement très satisfaisant que l'on obtient dans la plupart des cas nous ont engagé à utiliser ces combinaisons pour la préparation des acides-alcools correspondants.

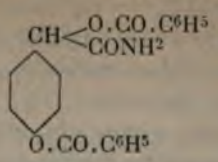
Francis et Davis avaient déjà indiqué la possibilité d'obtenir des acides-alcools à partir des cyanhydrines acylées en les chauffant pendant plusieurs heures à 110° en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique fumant. Cette méthode d'une application difficile ne saurait convenir à la préparation d'acides à la fois alcools et phénols qui sont en partie résinifiés par contact à chaud avec l'acide chlorhydrique. Nous avons pu tourner cette difficulté en préparant le stade intermédiaire de transformation [illegible]

[illegible] benzoylées. — 1° Dans [illegible] avec la plus grande [illegible] [illegible]

[illegible]

[illegible]

de l'acide p-benzoyloxyphénylbenzoylglycolique :



Analyse. — Théorie pour $C^{24}H^{17}O^5N$: N 0/0 3.75. — Trouvé : N 0/0 3.81.

Traitée par la soude étendue, cette amide dégage à chaud la quantité théorique d'ammoniaque.

Les autres aldéhydes-phénols en position para que nous avons étudiés nous ont donné des résultats analogues.

3° Enfin dans certains cas particuliers la formation d'amide benzoylée est plus difficile à saisir, ainsi la cyanhydrine benzoylée de l'aldéhyde anisique par contact avec l'acide chlorhydrique fumant, à froid perd en grande partie son acide benzoïque.

Préparation des acides-alcools et des acides-phénols. — Les amides benzoylées obtenues par la méthode ci-dessus, à l'état très pur peuvent par saponification donner les acides-alcools et alcools-phénols correspondants sans réactions secondaires.

Traitées par la soude à l'ébullition elles dégagent de l'ammoniaque, qui recueillie permet en quelque sorte de mesurer la quantité saponifiée, et se transforment en benzoate et en sels de sodium des acides correspondants. En acidulant, une fois la réaction terminée, on met les acides en liberté, la majorité de l'acide benzoïque se sépare à froid, tandis que les acides-alcools et alcools-phénols, généralement plus solubles, restent en solution, d'où on peut les extraire par un moyen approprié : éther, concentration dans le vide, etc...

C'est ainsi que la cyanhydrine benzoylée de l'aldéhyde benzoïque $C^6H^5.CH.O.COC^6H^5.CN$ donne par cette méthode de l'acide phénylglycolique $C^6H^5.CHOH.COOH$, avec un excellent rendement, la cyanhydrine dibenzoylée de l'aldéhyde p-oxybenzoïque $C^6H^5.\underset{(1)}{CO.O.C^6H^4}.\underset{(4)}{CH.O.COC^6.H^5}.CN$ se transforme en acide p-oxyphénylglycolique $\underset{(1)}{OHC^6H^4}.\underset{(4)}{CH.OH.COOH}$, corps déjà préparé par A. Ellinger et Kotaké (1) et nous-mêmes (2) par une voie moins directe.

(1) Ellinger et Kotaké, *Zeit. phys. Ch.*, t. 65, p. 420 ; 1910.
(2) Aloy et Rabaut, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 762 ; 1911.

Dans certains cas il n'est pas nécessaire d'isoler l'amide, pour la cyanhydrine benzoylée de l'aldéhyde anisique par exemple, $CH^3.O.C^6H^4.CH.O.COC^6H^5.CN$. Nous avons vu plus haut que l'acide chlorhydrique fumant mettait en liberté à froid de l'acide benzoïque, aussi obtient-on par contact prolongé l'acide p méthoxyphénylglycolique $CH^3.O.C^6H^4.CHOH.COOH$ déjà préparé par Tiemann et Kœhler (1). De même la cyanhydrine benzoylée de l'aldéhyde acétique $CH^3.CH.O.CO.C^6H^5CN$, donne avec 24 heures de contact avec l'acide chlorhydrique concentré un volumineux précipité cristallisé fondant à 110°, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool et le chloroforme, d'où on peut le précipiter par addition d'éther de pétrole, ce qui constitue un moyen de purification avantageux. Ce corps, qui présente toutes les propriétés de l'acide benzoyllactique $CH^3.CH.O.CO.C^6H^5.COOH$ est identique à celui préparé par Strecker (2) par chauffage à 180° de l'acide benzoïque avec de l'acide lactique et par Wislicenus (3) par action à 100° du chlorure de benzoyle sur le lactate de calcium desséché. Cet acide, chauffé à l'ébullition avec de la soude étendue, se transforme en benzoate et lactate de sodium, et fournit ainsi une préparation commode de l'acide lactique.

Analyse du sel d'argent. — Ag 0.0. 35.86. — Théorie pour $C^{10}H^{10}O^4Ag$ Ag 0.0. 35.86.

Ces résultats montrent nettement l'avantage que l'on peut retirer de l'emploi des cyanhydrines et amides benzoylées pour la préparation des acides-alcools et alcools-phénols.

N° 53. — Action du brome en présence de bromure d'aluminium sur quelques alcools secondaires hydroaromatiques ; par MM. F. BODROUX et F. TABOURY.

11.3.1912

Cyclohexanol.

Quand on fait tomber lentement, goutte à goutte, du cyclohexanol dans un grand excès de brome renfermant en dissolution

1. Tiemann et Kœhler. *B. ch. G.*, t. 14, p. 1976; 1881.
2. Strecker. *Ann. Chem.*, t. 80, p. 12; 1851.
3. Wislicenus. *Ann. Chem.*, t. 133, p. 257, 1864.

1 0/0 d'aluminium, il se produit un très vif dégagement d'ac bromhydrique qui se ralentit bientôt. L'excès de brome ayant chassé par évaporation, on obtient un liquide huileux, quelle soit la quantité d'alcool secondaire mise en œuvre (5 gr. ou 10 pour 100 gr. de Br) et quelle que soit la durée de l'opérat (6 h. ou 12 h.).

Ce produit, dans sa presque totalité est distillable dans courant de vapeur d'eau. On recueille :

Au début, un liquide jaunâtre, plus lourd que l'eau, qui co titue le résultat principal de l'opération.

A la fin, une très petite quantité d'une substance, qui se so difie dans le tube intérieur du réfrigérant.

Il reste dans le ballon 2 ou 3 gr. d'un composé solide.

Le liquide renferme une forte proportion de brome, il par constitué par le mélange de plusieurs corps. Distillé sous 50 m il passe, sans se décomposer, entre 130 et 150°.

Le composé solide cristallise dans l'alcool en petits prism blancs, d'odeur anisée, fusibles à 110°. Sa teneur en brome celle de l'*oxyde de cyclohexyle tétrabromé* :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^9Br^2 \\ C^6H^9Br^2 \end{matrix}\right\rangle O$$

Dosage de brome. — Substance, 0gr,310; AgBr, 0gr,462. — Trouvé : Br 0 64.24. — Calculé pour $(C^6H^9Br^2)^2O$: Br 0/0, 64.26.

Il ne nous a pas été possible, à cause du mauvais rendeme de sa préparation, de pousser plus loin l'étude de ce corps.

La substance non entraînable par la vapeur d'eau, dissoute chaud dans le toluène, s'est déposée par refroidissement aiguilles blanches, fusibles à 316°.

C'est le *benzène hexabromé*, C^6Br^6.

Dosage de brome. — Substance, 0gr,3250 ; AgBr, 0gr,6629. — Trouvé : Br 0 86.79. — Calculé pour C^6Br^6 : Br 0/0, 86.95.

Les résultats précédents peuvent être interprétés de la manié suivante :

1° Il se forme différents dérivés bromés du cyclohexanol : liquide recueilli est constitué par leur mélange;

2° Sur une portion du bromocyclohexanol-1.2, formé to d'abord, l'acide bromhydrique qui se dégage, réagit :

$$C^6H^{10}BrOH + HBr = H^2O + C^6H^{10}Br^2$$

et le dibromohexane-1.2 qui a ainsi pris naissance est transformé en benzène hexabromé (1) ;

3° L'eau qui résulte de cette éthérification détruit une partie du bromure d'aluminium dissous ; le reste du sel réagit sur un dibromocyclohexanol, et, par déshydratation le transforme en oxyde de cyclohexyle tétrabromé.

$$2C^6H^9Br^2OH - H^2O = C^6H^9Br^2O^2$$

La destruction progressive du bromure d'aluminium dissous explique ce fait que pendant l'introduction, goutte à goutte, du cyclohexanol dans le brome, la réaction d'abord très violente, diminue rapidement d'intensité.

10 gr. du produit liquide, obtenu dans les opérations précédentes, ont été introduits à la température ordinaire dans 100 gr. de brome renfermant 1 0/0 d'Al. L'attaque a été énergique et le dégagement d'HBr abondant. Après 6 heures de contact, l'évaporation du mélange, a fourni une vingtaine de grammes d'un composé solide. Celui-ci a été lavé avec l'éther [illegible] d'un liquide goudronneux puis dissous dans le xylène bouillant. Par refroidissement, il s'est déposé sous la forme de longues aiguilles blanches, fusibles à 316°.

C'est le *benzène hexabromé*.

Dosage de brome. — Substance [illegible] — [illegible] — Calculé pour [illegible]

Méthylcyclohexane-1.2

Cet alcool réagit énergiquement [illegible] sur un excès de brome renfermant [illegible]

Dans les conditions habituelles [illegible] gr. d'une masse pâteuse [illegible] gr. d'un liquide huileux. Le solide [illegible] à chaud dans le xylène [illegible] majeure partie, sous la forme d'aiguilles [illegible]

C'est le *toluène pentabromé* [illegible]

Dosage de brome. — [illegible]

Le xylène évaporé [illegible] dont le toluène pentabromé [illegible] peu abondant [illegible]

[illegible]

dissement a laissé déposer des prismes incolores fondant entre 170 et 176°.

Ces cristaux que nous n'avons pu purifier, et dont n n'avons pas à cause de cela continué l'étude, sont probablem identiques à ceux fusibles à 170-176°, qui constituent l'un produits de la bromuration du méthylcyclohexane et des mét cyclohexènes, et que nous avons reconnu, antérieurement être formé par le mélange de plusieurs corps. La bromurat du méthylcyclohexanol-1.2 s'effectue donc d'une manière analo à celle de son homologue inférieur. A côté de dérivés bromés l'alcool secondaire mis en œuvre, dérivés dont le mélange co titue l'huile soluble dans l'éther, il y a par éthérification for tion d'un bromométhylcyclohexane :

$$C^6H^{10}\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases} + HBr = H^2O + C^6H^{10}Br - CH^3$$

lequel donne naissance au pentabromotoluène et aux compo dont le mélange fond entre 170 et 176°.

10 gr. de l'huile précédemment obtenue ont été traités, à température du laboratoire, par 100 gr. de brome renferm 1 0/0 d'aluminium. Le mélange évaporé, après 6 heures de co tact, a fourni une masse pâteuse. Des lavages à l'éther, ont enl une matière goudronneuse ; il est resté 13 gr. d'un corps soli Celui-ci dissous dans le toluène bouillant s'est déposé, refroidissement, en fines aiguilles blanches fusibles à 282°.

Le composé ainsi obtenu est le *toluène pentabromé*.

Dosage de brome. — Substance, 0gr,251 ; AgBr, 0.486. — Trouvé : Br 82.39. — Calculé pour C^6Br^5-CH^3 : Br 0/0, 82.10.

Espérant diminuer la proportion du produit liquide form nous avons traité, dans les conditions habituelles, le méthyl clohexanol-1.2 par un excès de brome renfermant 2 0/0 d'alum nium. L'opération a fourni une masse pâteuse noire qu'il a impossible de décolorer, et d'où nous n'avons pu extraire composé défini.

Méthylcyclohexanol-1.3.

La bromuration de 10 gr. d'alcool secondaire, a donné 25 d'un produit pâteux, auquel l'éther a enlevé 24 gr. d'une hu brune. Le résidu est solide ; dissous à chaud dans le toluène,

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 9, p. 597.

s'est déposé par refroidissement, en majeure partie, sous la forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 282°.

Le composé ainsi obtenu est le *toluène pentabromé.*

Dosage de brome. — Substance, 0gr,214 ; AgBr, 0gr,1095. — Trouvé : Br 0/0, 81.42. — Calculé pour C^6Br^5-CH^3 : Br 0/0, 82.10.

En même temps que ce corps, comme dans le cas du méthylcyclohexanol-1.2, il se forme en petite quantité le composé cristallisant dans la ligroïne en prismes incolores, fusibles entre 170 et 176°.

Le produit huileux fourni par cette préparation, a été traité par un excès de brome renfermant 1 0/0 d'aluminium ; 10 gr. ont donné 25 gr. d'une masse pâteuse, à laquelle le benzène a enlevé 15 gr. d'un liquide épais A. Le résidu est blanc. Dissous à chaud dans le toluène, il cristallise par refroidissement en aiguilles, fusibles à 282°.

C'est le *toluène pentabromé.*

Dosage de brome. — Substance, 0gr,263 ; AgBr, 0gr,508. — Trouvé : Br 0/0, 82.35. — Calculé pour C^6Br^5-CH^3 : Br 0/0, 82.10.

Le liquide épais A, provenant de plusieurs opérations, abandonné à lui-même pendant quelques semaines, a laissé déposer une petite quantité d'un corps solide (2 gr. environ). Celui-ci après lavage à l'éther a été dissous dans le toluène bouillant : par refroidissement il s'est déposé en fines aiguilles blanches, fusibles à 295°.

Ce corps possède la composition d'un *hexabromométhylcyclohexane* :

$$C^6H^5Br^6 — CH^3$$

Analyse. — Substance : 0gr,250 ; CO^2, 0gr,132 ; H^2O, 0gr,028. — Substance : 0gr,302 ; AgBr, 0gr,396. — Trouvé : C 0/0, 14.40 ; H, 1.24 ; Br : 83.12. — Calculé pour $C^6H^5Br^6$-CH^3 : C 0/0, 14.68 ; H, 1.39 ; Br, 83.92.

Méthylcyclohexanol-1-4.

La bromuration de 10 gr. de cet alcool a fourni 13 gr. d'un produit solide et 18 gr. d'une substance liquide.

Le produit solide a été traité par l'alcool bouillant. Par refroidissement, celui-ci a laissé déposer des petits prismes blancs, fusibles entre 170 et 176°, identiques à ceux précédemment obtenus avec les méthylcyclohexanols isomères.

La portion insoluble dans l'alcool, constitue la majeure partie du solide initial. Elle cristallise dans le toluène en longues aiguilles blanches, fusibles à 282°.

Le composé ainsi préparé est le *toluène pentabromé.*

Dosage de brome. — Substance, 0gr,203; AgBr, 0gr,391. — Trouvé : Br 0/0, 81.96. — Calculé pour C^6Br^5-CH^3 : Br 0/0, 82.10.

La substance liquide est constituée par le mélange de plusieurs composés bromés. Nous l'avons traitée, à la température du laboratoire par un excès de brome renfermant 1 0/0 d'aluminium. Le produit solide fourni par cette opération cristallise dans le toluène sous la forme d'aiguilles blanches fusibles à 282°; c'est le *toluène pentabromé.*

Le méthylcyclohexanol-1.4 réagit énergiquement sur le brome renfermant en dissolution 2 0/0 d'aluminium. Mais, comme dans le cas de l'isomère-1.2, nous avons obtenu une masse pâteuse noire, d'où il nous a été impossible d'extraire un composé défini.

N° 54. — Sur deux nouveaux procédés d'obtention de la quinine cristallisée, concernant l'un la quinine anhydre, l'autre la quinine trihydratée ; par M. J. VILLE.

(22.3.1912)

Quinine anhydre cristallisée. — Hesse a constaté que de la quinine anhydre se sépare en partie à l'état de petites aiguilles blanches, quand on laisse refroidir le produit obtenu en traitant par le carbonate ou le bicarbonate de sodium une solution faiblement chauffée d'un sel de quinine.

Le même savant a également signalé la formation de quinine anhydre cristallisée en aiguilles soyeuses, lorsqu'on abandonne pendant huit jours, à une température de 30°, une solution d'hydrate de quinine à $3H^2O$ dans de l'alcool dilué. D'après l'auteur, l'opération ne réussit bien que si l'on emploie de l'hydrate de quinine absolument pur.

J'ai pu obtenir, rapidement et d'une manière très facile, la quinine anhydre à l'état cristallisé, en faisant arriver un courant d'air chargé de vapeurs ammoniacales dans une solution aqueuse de bromhydrate de quinine maintenue au bain-marie bouillant. L'opération a été faite avec des solutions de sel de quinine à différents états de concentration, variant de 1 gr. à 20 gr. 0/00. A cet effet un courant d'air modérément rapide, débité à l'aide d'un gazomètre à cuvette de Regnault, passe à travers de l'ammoniaque contenue dans un flacon laveur. Ce courant d'air ammoniacal est dirigé dans la solution de bromhydrate de quinine chauffée au bain-marie bouillant et maintenue à cette température pendant tout le temps de l'opération. Pour éviter l'obstruction du tube d'arrivée de l'air,

provoquée par la précipitation de la quinine, il convient d'employer un tube de sûreté à entonnoir cylindrique dont la partie évasée plonge dans le liquide.

Dans ces conditions, la quinine se précipite sous la forme d'un corps blanc, cristallisé en minces lamelles anhydres. Recueilli, lavé et bien essoré entre plaques poreuses, ce produit ne renferme pas d'eau de cristallisation. Chauffé à l'étuve à huile jusqu'à 130° à 140° il n'accuse pas de perte sensible. Il fond à 172-173°. Le produit fondu se prend par le refroidissement en une masse cristallisée de fines aiguilles. On observe facilement cette cristallisation en chauffant du mercure dans une capsule de porcelaine, à une température voisine de 180°, et en projetant à la surface de petites portions de quinine. En laissant refroidir, on voit le corps fondu se prendre en groupes de fines aiguilles radiées. Si l'on chauffe avec précaution de manière à élever lentement la température, on constate que, avant la fusion, vers 165-167°, les fragments de quinine se recouvrent de fines aiguilles, ce qui est dû à la sublimation d'une partie de la quinine, qui commence à se produire avant même la fusion du corps.

Hydrate de quinine cristallisé à $3H^2O$. — Cet hydrate qui est le mieux connu des hydrates de quinine et que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur une dissolution de sulfate de quinine dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, en versant de préférence la solution du sel de quinine dans un excès d'ammoniaque diluée, se présente, malgré son apparence amorphe, comme formé de fines aiguilles microscopiques, quelques heures après sa précipitation.

D'après Hesse, ce trihydrate se sépare, en partie cristallisé en longs et fins cristaux, lorsqu'on étend d'eau une solution alcoolique chaude de quinine jusqu'à ce qu'il se produise un trouble laiteux persistant. Dans ce cas une partie de la quinine se dépose en un gâteau résineux qui se solidifie peu à peu (1).

J'ai obtenu de l'hydrate de quinine cristallisé à $3H^2O$ en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution aqueuse de bromhydrate de quinine additionnée d'acétone et alcalinisée par de l'ammoniaque jusqu'à persistance d'une très légère opalescence.

On ajoute la moitié environ de son volume d'acétone à un litre d'une solution de bromhydrate de quinine à $2^{gr},50$ 0/0; le mélange s'échauffe sensiblement. Après refroidissement, on y verse goutte à goutte, en agitant sans cesse, 20 cc. environ d'un mélange à par-

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.* t. 166, p. 217.

ties égales d'ammoniaque et d'eau ; cette quantité d'ammoniaque est suffisante pour alcaliniser le milieu et produire une très légère opalescence persistante. On place le tout dans un large cristallisoir que l'on recouvre d'un large entonnoir et on abandonne à l'évaporation spontanée.

Bientôt après on observe la formation de très longues aiguilles soyeuses, dont certaines s'étendent sur presque toute la largeur du cristallisoir et, peu à peu, la cristallisation gagne toute la masse de la préparation. Ce produit cristallisé recueilli, lavé et bien essoré entre plaques poreuses renferme 3 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd quand on le chauffe à l'étuve à 100°. En opérant sur différents produits obtenus dans les conditions précédemment indiquées, j'ai constaté une perte de 14,415 0/0, comme moyenne de plusieurs déterminations (la perte d'eau calculée est de 14.286 0/0 pour l'hydrate à $3H^2O$).

Du reste, cet hydrate est efflorescent et perd une partie de son eau de cristallisation à la température ordinaire. Il perd cette eau d'une manière complète quand on le place dans un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique ; cette déshydratation est plus rapide dans le vide sec.

Si, sur du mercure chauffé avec précaution de manière à obtenir une lente élévation de température, on projette, à différents intervalles, de petites fractions de ce trihydrate de quinine, on constate qu'il fond à 89-90°, point de fusion déterminé en chauffant et laissant refroidir successivement dans des limites voisines de cette température. En même temps, le corps perd son eau de cristallisation, dont le départ détermine une sorte de bouillonnement avec boursouflement du produit qui se solidifie et se transforme en quinine anhydre qui fond à son tour à 172-173°.

N° 55. — Sur l'extraordinaire sensibilité de l'Aspergillus niger vis-à-vis du manganèse ; par M. Gabriel BERTRAND.

(12.3.1912)

Les recherches que j'ai publiées antérieurement sur la laccase et sur l'emploi du manganèse comme engrais ont déjà laissé entrevoir l'extrême petitesse de la proportion de manganèse qui suffit à impressionner les végétaux. Les expériences que je vais décrire préciseront cette notion et lui donneront, en même temps, une valeur inattendue, je pourrais même dire surprenante. Grâce, en effet, à une technique sévère et à des précautions minitieuses, je

suis parvenu à obtenir, d'une manière constante, en opérant avec l'*Aspergillus niger*, des augmentations de récolte facilement appréciables par l'addition au milieu de culture d'une quantité aussi extraordinairement petite qu'un milliardième et même un décimilliardième de manganèse, soit une proportion d'un milligramme seulement de métal dans 10.000 litres de liquide nutritif.

Une des grandes difficultés à résoudre pour atteindre ce résultat a été la purification des subtances organiques ou minérales destinées à l'alimentation de l'*Aspergillus*. Déjà, dans les expériences que j'avais faites avec Javillier, en vue de savoir ce que deviennent les récoltes du champignon sous l'influence combinée du manganèse et du zinc (1), nous avions éprouvé quelque peine à préparer un milieu de culture dans lequel il n'y eût guère plus de 1/500 de milligramme de manganèse par litre. Or, c'est là une proportion d'impureté relativement énorme par rapport à celle qu'il me fallait éliminer des substances destinées à la préparation du milieu nutritif.

J'ai d'abord essayé la méthode des cristallisations successives. Même en consentant à de grosses pertes, cette méthode ne m'a pas toujours conduit au but. J'arrivais bien, après un nombre plus ou moins grand de cristallisations, à obtenir des substances dont une dose relativement élevée ne donnait plus la réaction cependant très sensible du manganèse par le procédé que j'ai décrit (2), mais, lorsque j'analysais les cendres de l'*Aspergillus* développé sur un milieu préparé avec ces substances, je pouvais encore trouver des traces du métal que la plante avait en quelque sorte concentrées dans ses tissus. La méthode des cristallisations successives n'a bien réussi que pour le sulfate ferrico-ammonique : le sulfate de manganèse qui se trouve dans la solution du sel au moment de la préparation ne pouvant remplacer ni le fer trivalent, ni l'ammonium monovalent reste dans les eaux mères dès la première cristallisation. Je n'ai employé le sel double, toutefois, qu'après trois cristallisations.

Pour la plupart des autres substances, j'ai éliminé le manganèse à l'état de bioxyde en ajoutant à la solution, rendue légèrement alcaline par l'ammoniaque, un peu d'eau oxygénée pure. Etant donnée la pureté déjà très grande des substances sur lesquelles j'opérais, le bioxyde ne s'est pas produit d'une manière visible. J'en ai assuré la complète séparation en l'entrainant par collage à

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 11, p. 213 et p. 317; 1912.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 361; 1911.

la surface d'un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien obtenu par addition au liquide d'une molécule de phosphate diammonique et d'une molécule de sulfate de magnésium (1). Après quelques heures de repos, le liquide a été filtré et concentré dans une capsule de platine.

Cette méthode chimique a été appliquée aussi bien au saccharose qu'au nitrate, au phosphate et au sulfate d'ammonium, au carbonate de potassium, au sulfate de zinc et à celui de magnésium. Dans la solution de ce dernier, après avoir ajouté quelques gouttes d'ammoniaque et d'eau oxygénée, je n'ai introduit, pour la précipitation, comme cela se comprend, que du phosphate d'ammonium. Pour obtenir la cristallisation du saccharose, j'ai poussé la concentration jusqu'à ce que le sirop contienne les 2/3 de son poids de sucre ; je l'ai mélangé alors avec son volume d'alcool redistillé à 95° et abandonné après amorçage, dans un matras bouché. Celui-ci a été brisé lorsque les cristaux n'augmentaient plus. Quant aux sels, après les avoir essorés, ils ont été lavés et recristallisés en se servant d'eau pure, redistillée dans le vide avec un appareil en verre.

A côté du saccharose, j'ai utilisé l'acide succinique comme substance alimentaire carbonée. La purification de cet acide a été obtenue par une série de cristallisations, d'abord dans l'acide sulfurique à 5 0/0, puis dans l'eau seule (2).

Il est à peine utile de dire que l'on doit prendre les précautions les plus minutieuses, au cours des expériences, pour éviter toutes contaminations par le manganèse, qu'il faut se mettre, par conséquent, à l'abri des poussières, ne pas chauffer les solutions de substances pures dans des vases de verre, mais de quartz ou de platine, etc.

Les cultures ont été faites dans des matras cylindro-coniques à

(1) Par exemple, 0gr,66 de phosphate et 1gr,23 de sulfate pour 1/2 litre environ de solution à 15-20 0/0 de la substance à purifier. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, dissous et oxydé par le persulfate de potassium en présence de nitrate d'argent, permet de doser le manganèse qui se trouvait dans la substance. C'est ainsi que j'ai trouvé les poids de manganèse suivants dans un kilogramme de diverses substances parmi les plus pures du commerce : 0mgr,45 pour le phosphate d'ammonium, 2 mgr. pour le sulfate de zinc, 25 mgr. pour le chlorure de sodium, etc.

(2) En évaporant à sec, dans une capsule de platine, les eaux mères débarrassées par cristallisation et décantation de la majorité de l'acide succinique qu'elles renfermaient, j'ai obtenu un résidu dans lequel il y avait 0mgr,11 de manganèse pour un kilogr. d'acide succinique « purissime » du commerce.

large col, de 750 centimètres cubes de capacité, en quartz fondu (1). Chaque matras renfermait, en général :

Eau pure, redistillée dans le vide.....	200gr
Carbonate de potassium.....	0,08
Nitrate d'ammonium.....	0,60
Phosphate d'ammonium.....	0,08
Sulfate d'ammonium.....	0,01
Sulfate de magnésium	0,17
Alun de fer	0,0172 (soit 0,002 de Fe)
Sulfate de zinc	0,00 8 (soit 0,002 de Zn)
Silicate de potassium	0,008
et Acide succinique.....	8
ou Saccharose.....	9
et Acide succinique (pour acidifier).....	0,10

Le sulfate de manganèse, préparé à partir du permanganate de potassium, comme je l'ai déjà indiqué (2), était introduit, sauf, bien entendu, dans les matras témoins, sous forme de solutions titrées dont on défalquait le poids des 200 grammes d'eau pure.

Après avoir été bouchés avec des tampons d'ouate hydrophile et recouverts de capuchons en papier, les matras étaient stérilisés à + 115° durant vingt minutes.

Les spores ou conidies employées pour les ensemencements provenaient tantôt d'une race banale, développée sur le liquide ordinaire de Raulin (expériences 1 à 9), tantôt d'une race particulière au laboratoire, très sensible au zinc (expériences 1 à 3). Dans ce dernier cas, on mettait 100 fois moins de sulfate de zinc dans le liquide nutritif qu'il est indiqué ci-dessus.

Deux procédés ont été mis en usage pour les ensemencements. Dans le premier (expériences 1 à 5), on transportait directement les conidies à la surface du liquide nutritif à l'aide d'un fil de platine, en multipliant un même nombre de fois les transports, de manière à compenser autant que possible les différences qui existaient entre chacun d'eux. Dans le second procédé (expériences 6 à 9), on préparait d'abord une dilution de conidies dans l'eau sté-

(1) On peut déjà constater l'action d'un cent-millionième et même d'un milliardième de manganèse en faisant les cultures dans certains matras en verre peu attaquable ou mieux dans des vases en porcelaine. On utilise dans mon laboratoire des cuvettes cylindriques en porcelaine recouvertes d'une sorte de cristallisoir renversé en verre mince que retiennent, pour éviter l'obturation complète, des crochets en aluminium.

(2) En collaboration avec JAVILLIER, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 11, p. 212; 1912.

rilisée puis, en agitant bien chaque fois, on prélevait un cc. de cette dilution par matras.

Les cultures ont été faites, non dans une étuve, où la température varie trop d'un endroit à un autre, mais dans une chambre thermostat, à la température uniforme de +35°. Les récoltes ont eu lieu, suivant les expériences, après neuf à dix jours.

Voici, rassemblés en un tableau, les résultats de *toutes* les expériences que j'ai entreprises avec les doses de 1/100.000.000, de 1/1.000.000.000 et de 1/10.000.000.000 de manganèse. Dans ce tableau, les expériences de 1 à 7 ont été réalisées avec l'acide succinique et les expériences 8 et 9 avec le saccharose acidulé par l'acide succinique comme substances alimentaires carbonées.

Numéros des expériences.	Durée en jours.	Poids sec, en grammes, des récoltes obtenues :			
		sans addition de Mn.	après addition de : un centmillionième de Mn.	un milliardième de Mn.	un décimilliardième de Mn.
1	9	1,55 1,79	2,05		
2	9	0,865	1,715	1,260	
3	10	0,68 0,68	1,69	1,30	1,11
4	10	0,61 moy. de 3 cult.	1,49		
5	10	1,16		1,24	1,27
6	10	1,14 1,23		1,73	
7	12	0,64 moy. de 2 cult.	1,89		0,655
8	10	0,55		0,80	
9	9	0,557 moy. de 3 cult.	2,35 2,20	1,18	0,603 moy. de 3 cult.

Je n'ai pas dosé seulement le poids de matière sèche de chaque récolte, j'ai préparé aussi les cendres dans lesquelles j'ai recherché et quand il y avait lieu, dosé le manganèse. Les conditions de la recherche me permettant d'atteindre jusqu'au millième et probablement jusqu'au demi-millième de milligramme du métal cherché, je n'ai trouvé trace de manganèse ni dans les récoltes témoins,

(exp. 1 à 7) prises séparément ou reprises après en avoir réuni quinze ensemble, ni dans aucune des récoltes obtenues sur les milieux au milliardième et au décimilliardième. Par contre, j'ai retrouvé de 1 à 1,5 millième de milligr. de manganèse dans les récoltes développées sur les milieux au centimillionième, qui en renfermaient la quantité absolue de 2 millièmes de milligramme.

Ainsi, malgré toutes les modifications introduites dans la composition du milieu nutritif, la race du végétal et la durée de la culture, modifications qui ont nécessairement fait varier le poids des récoltes d'une expérience à l'autre, la même conclusion générale ressort avec évidence de chacune de celles-ci, prise en particulier, à savoir qu'*une proportion extraordinairement petite de manganèse suffit au développement de l'Aspergillus niger*.

Les résultats de ces recherches, bien conformes à l'interprétation catalytique du rôle joué par le manganèse dans les cellules vivantes, sont très suggestifs.

On possédait jusqu'ici des exemples remarquables de sensibilité de l'organisme aux poisons. En ce qui concerne particulièrement l'*Aspergillus niger*, Raulin avait montré qu'il suffit d'ajouter la proportion minima d'un 1 1.600.000 de nitrate d'argent au milieu de culture pour nuire sensiblement au progrès du végétal (1). En opposant à ce résultat l'influence exercée sur le même *Aspergillus* par le 1 10.000.000.000 de manganèse, on voit que l'organisme peut être plus sensible encore aux substances biogénétiques.

Il va donc falloir considérer avec plus d'attention que jamais l'intervention possible des traces de métalloïdes et de métaux présents dans le corps des animaux et des plantes et, par généralisation, des substances complexes dont la proportion n'est guère plus élevée. Il faudra envisager aussi comme pouvant avoir de l'importance dans certains phénomènes physiologiques ou pathologiques, dans le degré de fertilité des sols, etc., des modifications chimiques du milieu en apparence très minimes.

Enfin, il sera nécessaire, dans beaucoup de recherches, de se mettre très soigneusement en garde contre l'influence des impuretés. J'ai rencontré dans les préparations les plus pures de sulfate ferreux du commerce de 0,2 à 0,5 pour mille de manganèse. D'après les expériences rapportées aujourd'hui, quelques dixièmes et même quelques centièmes de milligramme de ce sel peuvent donc suffire pour apporter dans un milieu de culture une dose de manganèse facilement appréciable par l'*Aspergillus niger* et pour

(1) *Thèse de doctorat ès-sciences*, p. 1[illegible], Paris, 187[illegible].

faire attribuer, par erreur, au sulfate ferreux des effets dus exclusivement à une impureté qui l'accompagne.

On peut supposer que, dans mes propres expériences, l'ensemble des substances nutritives des milieux témoins renfermait encore des traces infinitésimales de manganèse. Est-il possible d'atteindre un degré de pureté plus parfait et qu'arriverait-il alors avec l'*Aspergillus*? C'est ce que je me propose maintenant de rechercher.

N° 56. — Appareil pour la mesure des gaz ; par M. Paul NICOLARDOT.

(16.3.1912)

L'aluminium et les alliages d'aluminium renferment de l'alumine. Cet oxyde n'est peut-être pas la cause principale de l'altération de ces métaux ; mais il peut en être un des facteurs et il est toujours une cause d'hétérogénéité. En outre, il entraîne une diminution de la résistance. Son dosage peut être effectué au moyen de deux réactifs gazeux, le chlore et l'acide chlorhydrique dont Sainte-Claire Deville a proposé le premier l'emploi. J'ai toujours pu retrouver de l'alumine dans les aluminiums et fort souvent aussi du calcium à l'aide de l'un et l'autre réactif.

Une autre méthode consiste à mesurer ou à peser l'hydrogène dégagé pendant l'attaque de l'aluminium. Le premier mode de détermination qui est très rapide a été employé, il y a une quinzaine d'années, par mon prédécesseur, M. Ducru. Il utilisait l'appareil Wiborgh qui sert à doser le carbone (1) ; mais à cause du faible volume du tube gradué (100 cc. environ) M. Ducru ne pouvait opérer que sur 80 milligrammes de matière et les erreurs relatives devenaient importantes. Par cette méthode, M. Ducru put montrer néanmoins que, dans l'aluminium altéré, quelques centièmes seulement du métal étaient oxydés.

Ayant de nouveau à examiner les ustensiles d'aluminium, j'ai été conduit à donner, parmi toutes les méthodes, la préférence, à cause de sa rapidité, à la détermination de l'hydrogène en volume. Mais il était nécessaire, d'une part, d'opérer sur une prise d'essai assez forte, un gramme au moins, d'autre part, d'éviter toutes les causes d'erreur que présente l'appareil Wiborgh quand on l'applique à la mesure d'un gaz remplissant tout l'appareil. La

(1) Et aussi l'acide carbonique des carbonates.

température est loin d'être égale en tous les points et, chose plus grave, elle peut varier du commencement à la fin de la réaction.

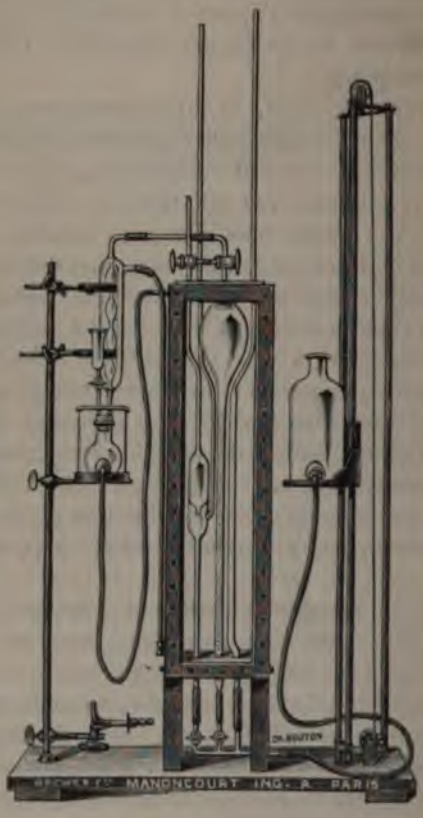
Le volume d'hydrogène dégagé par un gramme d'aluminium pur est voisin de 1240 cm. Il est donc nécessaire d'augmenter le volume de l'ampoule surmontant le tube mesureur et de donner à l'ensemble une capacité d'un litre et demi environ. L'appareil que j'ai fait construire rappelle l'appareil de Wiborgh; le liquide employé est du mercure ou de l'eau à cause de la très faible solubilité de l'hydrogène.

Dans l'appareil Wiborgh, le tube mesureur est noyé dans l'eau pour égaliser la température au moment des lectures (avant et après absorption de l'acide carbonique). L'eau est enfermée dans un manchon cylindrique qui rend les lectures difficiles ou même incertaines à cause des réfractions inégales. En outre, le tube qui permet de ramener les gaz contenus dans le mesureur à la pression atmosphérique se trouve placé en dehors du manchon et assez loin du tube mesureur. Pour obvier à ces divers inconvénients, j'ai groupé l'un à côté de l'autre le tube mesureur et le tube qui communique avec l'atmosphère. Les deux tubes sont placés côte à côte dans un vaste récipient rempli d'eau courante provenant de la canalisation de la ville. Deux parois parallèles, formées de glaces, rendent les lectures faciles. Elles sont plus précises parce que les inégalités de réfraction ne les altèrent plus. La température est rigoureusement la même dans les deux tubes communicants.

La température des autres parties de l'appareil a été rendue constante et égale à celle du réservoir. Pour cela, l'eau de la canalisation passe dans le réfrigérant qui sert à condenser l'eau au-dessus du ballon où a lieu l'attaque, s'écoule ensuite dans le récipient à glace et revient dans un vase cylindrique en verre, d'où elle s'échappe dans la vidange. S'il est nécessaire de chauffer le ballon pour amorcer ou pour terminer l'attaque, on laisse l'appareil se refroidir quand tout dégagement de gaz a cessé. On soulève ensuite le vase cylindrique de manière à noyer le ballon et le tube jusqu'au réfrigérant. Au bout de quelques minutes, tout l'appareil est à la même température, sauf l'espace très étroit qui relie l'extrémité du réfrigérant à la partie supérieure du mesureur.

Quoique l'égalité de la température fût ainsi réalisée et les lectures rendues plus précises, l'appareil ne me paraissait pas encore complet. Le jaugeage d'une grosse ampoule n'étant pas chose facile, son volume ne pouvait pas être vérifié par l'opérateur comme peut l'être une boîte de poids.

Il peut arriver, en outre, que l'aluminium essayé dégag volume d'hydrogène plus faible que celui prévu ; l'écart entr poids maximum et minimum est en effet assez étroit, puisq partie graduée n'est que de 100 cc. correspondant à peu p 80 mmg. Il aurait fallu tâtonner, perdre du temps et du m



J'ai songé à adjoindre à l'appareil une partie qui n'existe pas l'appareil Wiborgh ; elle modifie complètement le caractèr nouvel appareil qui, jusqu'ici, n'était qu'une amélioration appareil existant.

En lui adjoignant une pipette (de 100 cmc. au plus) d'une c cité inférieure à celle de la partie graduée du tube mesure est possible d'opérer sur une prise d'essai quelconque, infér au poids d'aluminium pur fournissant la quantité d'hydro capable de remplir le tube (1200 milligrammes environ). Si l

produit ne remplit pas l'ampoule, à l'aide d'une manœuvre facile à comprendre, on refoule dans l'ampoule une quantité d'air connue, mesurée exactement à la pression atmosphérique au moyen de la pipette auxiliaire. L'opération sera répétée autant de fois qu'il sera nécessaire pour amener le niveau du mercure dans la partie graduée. La pipette est noyée dans l'eau courante et placée à côté du mesureur.

Pour éviter toute erreur de lecture, la pipette est coupée à son extrémité. Elle se remplit exactement d'air et toujours de la même manière. Le liquide, soulevé par le récipient, refoule l'air dans le mesureur. Il n'est pas nécessaire que la pipette soit exactement jaugée ; il suffit que son volume jusqu'au robinet soit inférieur à celui du mesureur. Cette pipette automatique permet non seulement d'utiliser l'appareil avec des prises d'essai trop faibles, mais encore elle sert à jauger la pipette et l'ampoule en fonction des graduations, comme les poids d'une balance en fonction du gramme ou du poids étalon. En remplissant l'ampoule jusqu'au boisseau du robinet, on refoule l'air au moyen de la pipette, jusqu'à ce que l'on atteigne une division du mesureur ; on introduit alors une nouvelle prise et on obtient la graduation de la pipette et de l'ampoule. On peut encore vérifier un certain nombre de divisions du tube si le volume de la pipette est voisin de 50 cmc. en remplissant le mesureur à des hauteurs inégales.

Quand l'attaque est terminée, on analyse si l'on veut les gaz dégagés en les refoulant. Entre le réfrigérant et l'ampoule, on peut aussi placer des tubes pour déposer l'arsenic ou le silicium et les ramener à la température ordinaire. Le résidu de l'attaque renfermé dans le ballon est analysé et ainsi s'applique à l'analyse des aluminiums le principe auquel j'attache une grande importance pour l'étude des substances, et que je me suis efforcé de réaliser dans toutes les méthodes analytiques que j'ai proposées : doser sur une même prise d'essai tous les éléments constituants ou tout au moins le plus grand nombre possible. On peut alors établir nettement l'hétérogénéité de la substance et déterminer la proportion relative de ses éléments, par suite, leur influence.

Pour utiliser l'appareil, on remplit le tube mesureur jusqu'au robinet du haut. La prise d'essai est placée dans le ballon et le réactif, enfermé dans un récipient en verre, est introduit à côté. Ce récipient ne sera renversé qu'après fermeture du ballon et de tous les robinets et quand l'équilibre de température sera atteint. Le ballon est chauffé, s'il est nécessaire, après avoir ouvert le robinet du mesureur et abaissé le vase en verre qui permettait

d'obtenir par circulation d'eau la même température en tous les points de l'appareil.

Cet appareil s'applique naturellement à la mesure du dégagement des gaz très peu solubles dans l'eau ou sans action sur le mercure et à l'analyse des autres métaux : magnésium, zinc, calcium, sodium... ou à la détermination de leur poids atomique.

N° 57. — Action des sels de mercure et du mercure sur l'aluminium. Application à l'analyse de l'aluminium ; par M. Paul NICOLARDOT.

(16.3.1912)

Si un certain nombre d'auteurs, Jehn et Hintze (1) entre autres, ont signalé les premiers l'action du mercure sur l'aluminium, c'est au docteur Lebon (2) que revient le mérite d'avoir montré tout l'intérêt de cette attaque. La faible quantité de mercure qui semble suffire à rendre l'aluminium capable de décomposer l'eau le conduisait à supposer qu'il y avait là une transformation de l'aluminium et que ce métal se présentait sous un état allotropique différent de celui que l'on observe dans l'aluminium ordinaire. Rien n'est plus curieux, en effet, que de voir croître subitement sur l'aluminium, en apparence inoxydable, des filaments blancs d'alumine après l'avoir mis au contact du mercure. La quantité de mercure nécessaire serait très faible ; mais il est impossible de la déduire des essais de M. Lebon. Si, dit-il, dans un flacon contenant de l'eau acidulée par un 1/5 d'HCl, on introduit une quantité de $HgCl^2$ assez faible pour que le liquide n'en contienne que 1/12000 de son poids, puis qu'on y mette une lame d'aluminium, après agitation pendant deux minutes, l'aluminium peut décomposer l'eau, sans qu'il y ait trace d'amalgamation.

L'aluminium, par la chaleur considérable qu'il dégage en se combinant à l'oxygène, devrait décomposer l'eau à la température ordinaire. Il est donc, quand il se trouve dans l'air humide ou dans l'eau, en état de faux équilibre. Ce faux équilibre peut-il être rompu par une trace infinitésimale de mercure, et, une fois rompu, est-il détruit complètement, comme il arrive pour la pierre placée sur un plan incliné qui continue à rouler jusqu'en bas après une légère impulsion? Les essais du Dr Lebon tendraient à le

(1) *D. Ch. G.*, t. 7, p. 1498 ; 1874.

(2) *C. R.*, t. 131, p. 700. — *L'évolution de la matière*, 16e édition, p. 378. Ernest Flammarion.

faire croire. M. Kohn-Abrest (1) a repris l'étude de cette question et a obtenu des résultats en apparence contradictoires avec ceux de M Lebon.

« L'altération dans l'eau des lames d'aluminium ayant été mises en contact pendant des fractions de temps comprises entre 6 secondes et 6 minutes avec des solutions de bichlorure de mercure, est nulle au bout de 2 à 3 heures avec le sublimé au 1/10000. Elle est faible (2 0/0 environ) avec le sublimé à 1 0/00; elle croît assez régulièrement avec la concentration et devient intégrale pour les lames d'aluminium ayant été plongées dans les solutions saturées de sublimé (solutions renfermant 4 à 5 0/0 de bichlorure de mercure). »

Par ses recherches, M. Kohn-Abrest a montré qualitativement tout au moins que la décomposition de l'eau par l'aluminium, mis au contact de solutions de bichlorure, ne commence que pour une teneur minimum en mercure et que le métal n'est complètement oxydé que si la quantité de mercure fixé dans l'amalgamation est suffisante. Cette quantité est d'ailleurs assez faible de 1 à 4 millièmes du poids de l'aluminium.

En cherchant à utiliser au point de vue analytique l'action des sels de mercure et du mercure sur l'aluminium — et ce sera là l'objet principal de ce mémoire — j'ai été amené à étudier à nouveau l'action des divers sels de mercure sur l'aluminium. Je publierai ultérieurement ces recherches qui ont en partie confirmé les résultats de MM. Lebon et Kohn-Abrest. Elles m'ont permis d'expliquer pourquoi, suivant M. Lebon, une solution de bichlorure au 1/12000 communique à l'aluminium la propriété de décomposer l'eau, alors que d'après M. Kohn-Abrest une solution au 1/10000 est sans action. L'aluminium utilisé par M. Lebon était certainement beaucoup plus pur que l'aluminium de M. Kohn-Abrest, qui ne renferme même pas 99 0/0 d'aluminium. De plus, par agitation dans un flacon, M. Lebon rendait plus intime le contact entre l'aluminium et la solution de sublimé, qui d'ailleurs était fortement acidulée.

En mettant des lames d'aluminium (99,2 0/0 Al) dans des solutions de bichlorure de mercure et en les laissant dans ces solutions non acidulées, j'ai obtenu une décomposition de l'eau par l'aluminium. Avec les solutions au 1/1000 et au 1/10000, le dégagement de l'hydrogène est presque immédiat; il est plus lent à se produire, mais très net encore, avec la solution

(1) *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 7, p. 277; 1910.

au 1/100000. Pour des dilutions plus grandes on obtient encore une oxydation de l'aluminium, mais les lames doivent être bien décapées. Le dégagement d'hydrogène s'arrête et le dépôt d'alumine cesse de s'accroître d'autant plus vite que la dilution du bichlorure est plus grande. Le faux équilibre, une fois rompu, ne se détruit pas complètement Quand la quantité de bichlorure est suffisante, l'oxydation de l'aluminium est complète ; dans ce cas rien ne l'arrête. Des tubes scellés de petit diamètre capables de résister à des pressions de 40 ou 50 atmosphères ont sauté en très peu de temps; la réaction semble même être accélérée et le métal est plus fouillé encore que dans l'attaque à la pression ordinaire.

Mais si, au lieu de prendre l'aluminium le plus pur, on emploie des alliages ou même de l'aluminium impur à 98 0/0 de métal, l'attaque n'a plus lieu, quelle que soit la concentration du bichlorure. J'ai surtout étudié les alliages au cuivre qui sont les plus répandus. Un alliage à 3 0/0 de cuivre n'est pas attaqué. Il est alors possible de distinguer un ustensile en aluminium pur d'un autre en alliage au cuivre, il suffit de nettoyer une partie de l'ustensile et de le badigeonner avec une solution au 1/1000 de chlorure ou de cyanure mercurique. Il se produit sur l'aluminium pur une poussée rapide de filaments blancs, alors que la surface de l'alliage au cuivre reste intacte. Les autres métaux alliés à l'aluminium ne s'opposent pas tous de la même manière à l'attaque de l'aluminium par les sels de mercure. Ceux qui s'amalgament aisément protègent mieux l'aluminium. J'ai pu le mettre en évidence de la manière suivante: trois lames d'aluminium simplement dégraissées et frottées grossièrement au papier émeri ont été plongées dans des solutions de cyanure mercurique de même dilution, la première telle quelle, les deux autres après avoir été enveloppées, l'une avec un fil de cuivre, l'autre avec un fil de fer. Pendant plus de trois mois la lame enveloppée d'un fil de cuivre est restée inattaquée, alors que les deux autres ont été détruites en quelques heures.

Les alliages d'aluminium ou les aluminiums impurs inattaqués en apparence le sont en réalité d'une manière superficielle, comme on peut le voir en polissant les alliages et en les examinant au microscope après attaque par les sels de mercure. Ces réactifs présentent un certain d'intérêt au point de vue de l'analyse micrographique des alliages d'aluminium.

Quand l'aluminium décompose l'eau après amalgamation et comme l'a observé M. Kohn-Abrest, il se forme des flocons blancs et noirs. Ceux-ci qui paraissent être plus denses se détachent du

métal surtout au début; mais ils finissent par blanchir tout en restant toujours un peu différents des premiers flocons. Ils se produisent en beaucoup plus grand nombre quand on emploie des sels mercureux. Je me propose de revenir sur tous ces faits.

L'attaque de l'eau par l'aluminium rendu oxydable au moyen du mercure ou des sels de mercure permet de doser très facilement les métaux alcalins et alcalino terreux qui peuvent exister dans l'aluminium étudié. Après attaque, il suffit de filtrer l'alumine formée, de précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et d'évaporer à sec le liquide séparé de l'oxalate de calcium dans une capsule de platine, que l'on porte au rouge faible, pour doser la chaux et la soude.

N° 58. — Recherche de l'arsenic de plomb dans des vins, des lies et des pépins provenant de vignes traitées à l'arséniate de plomb; par MM. P. CARLES et L. BARTHE.

(8.3.1912)

Le traitement des vignes par les bouillies mercurielles, arsénicales et plombifères a préoccupé avec juste raison, à différentes reprises l'Académie de Médecine au point de vue des conséquences pouvant résulter de l'emploi de ces toxiques. Sans aborder ici la question de l'opportunité de ce traitement contre lequel l'un de nous, comme rapporteur d'une Commission du Conseil Départemental d'Hygiène de la Gironde, s'est déjà élevé en 1907, il nous a paru intéressant de publier les résultats obtenus dans l'analyse de vins, de lies et de pépins provenant de vignes traitées par l'arséniate de plomb. Ces résultats, rapprochés de ceux de MM. Breteau (1), L. Moreau et E. Vinet (2), Porchet (3), F. Muttelet et F. Touplain (4), apporteront de nouveaux arguments aux Pouvoirs Publics qui sortiront peut-être de leur réserve pour solutionner cette question si intéressante d'hygiène générale.

Un grand propriétaire viticulteur du S.-O. Français dont les vignes étaient progressivement envahies et dévastées par les insectes ampélophages a fait en 1911 les expériences que nous décrivons ci-après. Comme insecticide, il n'a employé que l'arsé-

(1) M. Breteau, *Société de Pharmacie de Paris*, séance du 3 juin 1908.
(2) L. Moreau et E. Vinet, *C. R.*, t. 151, p. 1147; 1910.
(3) Porchet, *Journ. Suisse de Chimie et de Pharmacie*, 1910, p. 694.
(4) F. Muttelet et F. Touplain, *Annales des Falsifications*, janvier 1912, p. 9.

niate de plomb seul et relativement pur. On va en lire les motifs. Au lieu de préparer lui-même ce toxique par mélange des solutions à poids déterminés d'arséniate de soude et d'acétate de plomb, il a préféré employer celui que Swift a popularisé en Californie. Ce produit est vendu en pâte tout dosé, et prêt à être délayé dans l'eau et pulvérisé sans délai sur la vigne (1). Cette forme a divers avantages : elle dispense de toute manipulation chimique les viticulteurs, peu entraînés à ce genre de travail : elle permet d'éloigner du chai ou du cuvier les sels toxiques de confusion facile ; enfin elle élimine de l'insecticide lui-même tous les sels inertes résultant du mélange des drogues génératrices ; or l'expérience confirme qu'il ne font qu'atténuer l'action toxique de l'arséniate de plomb en diminuant en outre son adhérence aux organes de la vigne. Ce rôle nuisible s'était déjà révélé en Californie. En France, l'expérience a démontré en outre que le sulfate de cuivre et les bouillies cupriques ne devaient pas être mélangés à l'arséniate de plomb lorsqu'on visait la seule action insecticide. Telles sont les raisons pour lesquelles l'arséniate de plomb a été l'unique drogue mise en usage. On l'a délayé dans l'eau à la dose de 4 kilogr. pour 250 litres d'eau, dose minime pour produire un effet bien net. Dans ces conditions, l'adhérence et la toxicité sont telles que, lorsqu'au bout de 8 à 10 jours, les altises reviennent de chez les voisins, elles sont encore empoisonnées.

L'épandage a été fait avec un appareil à air comprimé imaginé à Bordeaux ; cet instrument des plus ingénieux offre de grands avantages pratiques ; étant, en effet, presque constamment sous pression, il laisse tout ce temps la main de l'ouvrier libre, ce qui lui permet de concentrer son attention sur les points de la vigne à atteindre. Les traitements ont précédé de quelques jours la date des pontes ; c'est pourquoi on les a faits du 6 au 10 mai, et ensuite du 28 mai au 4 juin. On a estimé trop chanceux de ne faire qu'un seul épandage au moment de la deuxième ponte en vue d'empoisonner en même temps les jeunes vers de la première ponte et les œufs de la seconde.

Le prix de revient a été de 2 fr. par mille pieds, et par traite-

(1) Il est entendu que la préparation de cette pâte d'arséniate de plomb peut être exécutée par tous les marchands de produits chimiques. Elle consiste, en effet, à faire dissoudre dans de l'eau d'un côté de l'arséniate de sodium, et d'un autre côté de l'acétate de plomb : les deux solutions sont mélangées et abandonnées au repos. On rejette ensuite le liquide limpide surnageant et on ne conserve que le précipité blanc formé d'arséniate de *plomb*.

ment. Dans les endroits où la vigne a été traitée aux dates précises, l'altise n'a commis aucun dégât. Pour l'eudémis les résultats ont été moins brillants : ici, pour agir au mieux il a fallu deux personnes par pulvérisateur : l'une s'occupant de la machine, l'autre présentant la manne au jet : avec une seule personne par appareil les résultats sont proportionnellement bien moindres.

Le 6 juin au commencement de la floraison, la dose précédente d'arséniate a été réduite de moitié (1). L'éclosion des œufs de la première génération d'eudémis étant à peine commencée, on a relevé les faits suivants :

Pour 212 mannes *déjà traitées*	52	nids
Pour 219 — —	51	—

Soit 24 nids 0/0 à vers *morts*.

Pour 252 mannes *non traitées*	308	nids
Pour 206 — —	221	—

Soit 115 nids 0/0 à vers tous *vivants*.

Analyses. — Les vins, lies et pépins que nous avons analysés provenaient de deux cuvées distinctes : la première cuvée avait été faite avec des raisins rouges dont les mannes avaient été à dessein surchargées, avant la formation du fruit, d'une proportion *exagérée* d'arséniate de plomb. La seconde cuvée provenait de raisins rouges dont les mannes n'avaient reçu que les doses normales, c'est-à-dire suffisantes d'arséniate de plomb, fixées dans le cours de cette note. Les vendanges ayant eu lieu dans les premiers jours d'octobre, c'est avec les produits bruts des écoulages faits 15 jours après que les analyses ont été exécutées.

On a traité séparément : 1° Le vin limpide ; 2° Les lies rendues sirupeuses par décantation ; 3° Les pépins.

Pour obtenir l'*arsenic*, chacun de ces produits a subi la méthode azoto-sulfurique, jusqu'à réduction à un liquide final incolore. Les dosages d'arsenic ont été faits à l'aide de l'appareil de Marsh, monté en tenant compte des perfectionnements récents : ils ont été contrôlés par la méthode de Bougault.

Pour isoler *le plomb*, nous avons mis en œuvre le procédé indiqué récemment par l'un de nous (2), et qui offre l'avantage de caractériser et de doser ce métal. Les produits à analyser ont

(1) Le traitement à l'arséniate de plomb contre l'eudémis a été fait à la dose de 2 kilogr. pour 250 litres d'eau sur la vigne qui avait été déjà traitée à la dose de 4 kilogr. contre l'altise.

(2) *Bulletin Société Pharm.* B. 1911, 441.

été détruits par la méthode azoto-sulfurique en ayant soin d'em ployer des acides purs et exempts de fer autant que possible. L liqueur sulfurique obtenue en fin de destruction a été diluée av de l'eau distillée, et additionnée du tiers de son volume d'alco concentré. Le précipité blanc qui se forme après quelques heur de repos renferme normalement du sulfate de calcium, et aus du sulfate de plomb dans le cas de présence de ce métal. Le pré cipité recueilli sur filtre sans plis est lavé à l'eau alcoolisée, fa blement sulfurique. Le filtre est ensuite lavé à nouveau avec u solution d'acétate d'ammonium additionnée d'ammoniaque. L liqueur obtenue est soumise à l'action d'un courant d'hydrogè sulfuré lavé. Le précipité noir formé est recueilli sur filtre, la avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré : le sulfure de plom est dissous sur le filtre même avec de l'acide nitrique tiède. L solution nitrique est évaporée au bain-marie à siccité : résidu dissous dans de l'eau distillée fournit une liqueur da laquelle le plomb est précipité de nouveau à l'état de sulfate pesé sous cette forme avec les précautions d'usage.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

A. — Pour l'arsenic.

I. *Vins de vignes volontairement surchargées d'arséniate de plomb.* — Pour 750 cc. de vin traité	Traces absolument négligeabl et dans tous les cas inf rieures à 1/50 de milligr.
II. Lies provenant de ce vin.....	0gr,0028 d'arsenic par litre.
III. *Vins de vignes traitées sans exagération*	Arsenic : néant.
IV. Lies provenant de ce vin.....	0gr,0004 par litre.
V. Pépins provenant de raisins ayant fourni ce dernier vin (on a opéré sur 200 gr. de pépins)	Absence d'arsenic.

B. — Pour le plomb.

I. Vins de vignes surchargées d'arséniate de plomb	Traces négligeables au poi de vue chimique.
II. Lies de ce vin.....	Traces nettes.
III. Vins de vignes traitées sans exagération	Absence de plomb.
IV. Lies provenant de ce vin.....	Traces.
V. Pépins provenant de raisins ayant fourni ce dernier vin	Absence de plomb.

Conclusions. — Ces résultats démontrent :

1° Que les vins provenant de vignes traitées par un excès d'arséniate de plomb renfermant des traces négligeables d'arsenic et de plomb au point de vue chimique ;

2° Que les vins provenant de vignes normalement traitées par le même composé ne renferment ni arsenic, ni plomb ;

3° Que les lies provenant de raisins soumis aux traitements précédents renferment de l'arsenic et du plomb en quantités non négligeables.

Ces résultats se rapprochent très sensiblement de ceux de MM. L. Moreau et E. Vinet et Porchet qui ont analysé des vins provenant de vignes traitées par l'arséniate de plomb, et qui admettent que ces vins peuvent être consommés sans danger.

Ils sont différents en partie de ceux de MM. F. Muttelet et F. Touplain qui n'ont pas trouvé de plomb et d'arsenic dans les vins provenant de vignes soumises au même traitement : ces auteurs, n'indiquent pas, il est vrai, les doses d'arséniate de plomb employées ; et nos résultats montrent cependant l'importance de cette remarque.

Il est incontestable que si le vin se trouvait accidentellement surchargé de lies, il pourrait renfermer des traces de toxiques.

Sans vouloir insister ici plus qu'il ne convient sur le côté hygiénique de cette question, les résultats obtenus paraissent indiquer qu'il est difficile de concilier les exigences de la Santé Publique avec les desiderata de l'Agriculture moderne.

N° 59. — Nouvelles réactions de l'acide salicylique ; par M. E. BARRAL.

(23.3.1912).

Bien que la réaction du perchlorure de fer, pour la recherche de l'acide salicylique, soit extrêmement sensible, elle n'est pas caractéristique, quelques substances pouvant donner une coloration violette avec le perchlorure de fer.

Le chimiste a donc grand intérêt à disposer de plusieurs réactions, afin de pouvoir caractériser, dans les cas douteux, non seulement l'acide salicylique libre ou à l'état de sels, mais encore sous forme d'éthers.

J'ai obtenu les réactions suivantes, qui permettront, avec celle de M. Denigès et celle de M. Jorissen, de caractériser l'acide salicylique avec plus de certitude :

I. — Dans un tube à essais, mettre 2 gouttes de la solution à

essayer (salicylate de sodium à 5 0/0 par exemple), ajouter environ 2 cc. d'acide sulfurique concentré pur, agiter, refroidir, faire tomber directement sur l'acide, goutte à goutte et en agitant après chaque goutte, de l'azotite de sodium à 10 0/0. On voit apparaître successivement les teintes suivantes : jaune orangé, orangé rougeâtre, rouge sang avec dichroïsme verdâtre, enfin rouge groseille.

Le spectre du liquide rouge groseille est à peu près identique à celui de l'hémoglobine réduite. Il est caractérisé par une seule bande d'absorption entre D et E, dont le milieu correspond approximativement à $\lambda = 552$, tandis que le milieu de la bande de Stokes est à $\lambda = 560$ environ.

Quant on ajoute de l'eau au liquide sulfurique, la coloration rouge est remplacée par une teinte orangée légèrement dichroïque, beaucoup plus faible, présentant au spectroscope un obscurcissement plus ou moins prononcé des deux extrémités du spectre, sans bande d'absorption.

Cette réaction est fort belle et très sensible avec les éthers de l'acide salicylique, à la condition toutefois que le radical combiné à l'acide salicylique ne donne pas de réaction colorée dans ces conditions. Par exemple avec une goutte de solution alcoolique à 50 0/0 de salicylate de méthyle, la coloration est très intense. Au contraire, avec le salol, on voit se former successivement les colorations bleue, rouge et noir violacé, dont les deux premières sont celles du phénol.

Avec l'acide sulfosalicylique, la réaction ne se produit pas. Par conséquent, il est fort probable qu'elle correspond à un dérivé nitrosé dans la position para.

La sensibilité de cette réaction est variable suivant les cas et la façon d'opérer. Elle permet de reconnaître nettement $0^{gr},005$, et même $0^{gr},002$ d'acide salicylique, à la condition de prendre les précautions suivantes : 1° ne pas avoir des substances étrangères colorant SO^4H^2 ; 2° si le produit est en solution aqueuse, ne pas employer plus de 3 gouttes ; 3° ne pas chauffer l'acide sulfurique avec la substance, afin d'éviter la formation d'acide sulfosalicylique, qui ne donne pas de coloration rouge avec le nitrite ; 4° mettre 2 gouttes d'eau avec certains corps solides insolubles ou insolubilisés par SO^4H^2.

Cette réaction est différente de celle de M. Jorissen (dans la solution aqueuse ajouter : 4 à 5 gouttes d'acide acétique, 4 à 5 gouttes d'azotite de sodium à 10 0/0 et 1 goutte de sulfate de

uivre à 10 0/0 ; chauffer au bain-marie bouillant), que j'ai étudiée de près et pour laquelle j'ai fait les constatations suivantes :

1° Fort sensible pour les dissolutions d'acide salicylique et de salicylates, elle est peu sensible et difficile à obtenir avec les éthers salicyliques facilement saponifiables (aspirine) ; 2° elle ne se produit pas avec les éthers salicyliques difficilement saponifiables (salicylate de méthyle, salène, etc.) ; 3° elle est positive avec l'acide sulfosalicylique ; 4° le spectre d'absorption est différent ; en diluant progressivement une solution assez colorée pour laisser passer seulement les radiations rouges, on voit apparaître successivement l'orangé, le jaune, le vert, le violet, il reste sur le bleu et l'indigo un estompage disparaissant par dilution.

Puisque la réaction de M. Jorissen est positive avec l'acide sulfosalicylique, c'est qu'elle correspond à la formation d'un dérivé nitrosé dans l'une des positions méta, 5 ou 6.

II. — Dans un tube à essais, on verse 2 à 3 cc. d'une solution d'acide salicylique à 1 0/00 ; on ajoute gros comme un pois de persulfate d'ammonium. En chauffant à l'ébullition, le liquide devient peu à peu jaune, vire au brun, puis se trouble en donnant un précipité brun noir, en même temps que la mousse se recouvre d'un précipité brun noir, dont la teinte est d'autant plus noire qu'il y a plus d'acide salicylique. Par refroidissement, le précipité se sépare du liquide incolore ou jaunâtre. Si l'on continue l'ébullition assez longtemps, en ajoutant de temps en temps du persulfate, le liquide finit par se décolorer ; l'oxygène qui se dégage est fortement ozonisé.

Cette réaction est assez sensible, mais quelques substances peuvent donner une coloration analogue.

III. — On met sur un verre de montre 1 goutte d'une solution diluée d'acide salicylique et 1 goutte de réactif de Mandelin ; en les réunissant, on voit se former des stries bleues devenant rapidement vert olive, teinte très stable. Dans un tube, avec quelques gouttes de la solution salicylique, la réaction est la même.

Cette réaction peut être rendue beaucoup plus sensible en chauffant au préalable vers 100° 3 ou 4 gouttes de la solution salicylique avec 1 à 2 cc. d'acide sulfurique, pour former de l'acide sulfosalicylique ; en ajoutant au liquide sulfurique refroidi 2 ou 3 gouttes de réactif de Mandelin, on voit se former une belle coloration indigo, très stable. Dans ces conditions, la réaction rendue très sensible se produit avec 1 goutte d'une solution d'acide sali-

cylique à 1/000. On l'obtient avec l'aspirine, le salicylate de méthyle, le salène, le salol, etc...

IV. — En ajoutant du réactif de Schlagdenhaufen à une solution d'un salicylate, il se produit peu à peu, à froid, une coloration jaune. En chauffant modérément, la teinte vire à l'orangé et à l'orangé brun; puis il se forme un précipité rouge de sélénium et il se dégage de l'hydrogène sélénié. Enfin, en chauffant davantage, il se forme un précipité noir.

Cette réaction se produit avec l'aspirine, le salicylate de méthyle l'acide sulfosalicylique.

BIBLIOGRAPHIE

Introduction à l'étude de la spectrochimie; leçons professées à la Faculté des Sciences de Paris, par **G. URBAIN**, professeur de chimie à la Sorbonne. 1 vol. gr. in-8° de 248 pages avec 70 figures dans le texte et 9 planches. — Paris. Librairie A. Hermann et fils, 1911.

L'éminent chimiste dont cet important ouvrage reproduit, à quelques remaniements près, les leçons professées à la Sorbonne en 1910-1911, lui a donné le titre d'*Introduction*. Celui de *Leçons* ou de *Cours* eût peut-être mieux convenu à la rédaction d'un enseignement qui, par suite du changement de chaire de son auteur, ne sera sans doute plus présenté à la Faculté des Sciences, dans son ensemble, d'ici à plusieurs années. M. Urbain a su y mettre à la portée de tous la plupart des méthodes d'une science qui lui a si brillamment servi, c'est le cas de le dire, à la découverte de trois métaux nouveaux.

Il a principalement développé les paragraphes traitant de questions nouvelles, en insistant de préférence sur les phénomènes dont les sources de lumière sont le siège, afin de prévenir les jeunes chimistes encore inexpérimentés contre bien des illusions et des causes d'erreur. Il leur présente sous une forme très claire les notions essentielles pour aborder l'étude théorique et expérimentale de la spectrochimie.

Après quelques pages de préface résumant l'historique et les progrès de l'analyse spectrale, M. Urbain consacre son premier

hapitre à des généralités sur la lumière et sur le spectre, en pre-
ant, dans chacune des questions, la partie strictement nécessaire
ux applications pratiques qui sont le principal objet de son
uvrage. — Le chapitre II traite des spectres de flammes et de
eur technique et le chapitre III des spectres des gaz, à pression
réduite, avec la décharge électrique. On trouvera là un exposé
out a fait remarquable des phénomènes qui se passent dans les
ubes de Geissler et de Crookes, et des indications précieuses
pour la technique des tubes de Geissler, pour leur remplissage,
leur purification et pour le maniement délicat des appareils à faire
le vide. — L'arc et l'étincelle font le sujet du chapitre IV. Signa-
lons spécialement les indications relatives à l'emploi des spectres
d'arc pour les recherches analytiques en chimie, parce qu'ils
permettent d'étudier la matière sous une forme solide quelconque,
(mais, malheureusement, en présence des nombreuses impuretés
apportées par les charbons de l'arc) d'autre part, le matériel est très
rudimentaire à condition de disposer du courant du secteur. Rap-
pelons-le ici : c'est en se servant du spectre de l'arc que M. Urbain
a suivi ses fractionnements des terres rares, et a réussi à dédoubler
l'ytterbium en néo-ytterbium et lutécium, en caractérisant ces mé-
taux par leurs spectres d'arc ultra-violets. Il a procédé de la même
manière pour sa découverte récente du celtium. — Dans la partie
qui traite de l'étincelle, la question de la structure de celle-ci, et
les recherches si intéressantes de W. Hemsalech ont été surtout
l'objet de l'attention de l'auteur, qui passe ensuite sommairement
sur les questions des spectres d'étincelle des conducteurs métal-
liques, des sels fondus, et des dissolutions. Vient ensuite un cha-
pitre tout à fait important, le cinquième, qui est peut-être le plus
remarquable du livre, et où M. Urbain traite de la phosphores-
cence (luminescence), où ses belles recherches et la découverte
de la loi de l'optimum lui ont acquis une compétence et une auto-
rité incontestées. Cette partie ne peut être analysée et mériterait
d'être citée entièrement; elle intéressera aussi tous les physiciens
qui y trouveront un exposé suivi et des données tout à fait inté-
ressantes sur des questions si neuves et encore si peu connues.
L'absorption dans les milieux isotropes et anisotropes, son
étude graphique, son étude quantitative, les modifications qu'elle
peut subir forment, avec la dispersion anormale, considérée dans
sa connexité avec l'absorption, la matière du chapitre VI, qui se
termine par quelques pages sur les relations entre l'absorption et
la constitution chimique. Le dernier chapitre traite de la constitu-
tion des *spectres, des séries de raies*, et de tout ce qui touche les

rapports numériques entre les longueurs d'ondes ou leurs inverses, soit pour un même élément, soit en comparant des corps que des classifications systématiques permettent de rapprocher; on aura là un bon résumé de ces questions d'après les ouvrages étrangers, et qui manquait en français. A la fin du livre, se trouve un véritable atlas de planches spectrales dont l'exécution typographique est tout à fait satisfaisante et d'une extrême finesse, mais où l'on peut regretter l'absence d'indications de longueurs d'ondes ou d'échelle quelconque permettant aux débutants de s'orienter au milieu de la complexité des spectres. Parmi les plus remarquables de ceux-ci, nous citerons les beaux spectres de flamme de M. de Watteville, et d'étincelle de MM. Hemsalech et de Watteville, puis toute une série de spectres d'arc, d'absorption, et de phosphorescence cathodique obtenus par M. Urbain et ses collaborateurs.

L'auteur nous permettra une critique au sujet de la bibliographie, d'inégale importance dans les diverses parties. Celle des spectres d'étincelle surtout nous paraît insuffisante, et nous avons cherché vainement l'indication du remarquable recueil de Demarçay *Spectres électriques* (1) si utile pour l'étude des spectres d'étincelle des liquides.

L'ouvrage de M. Urbain sera, nous n'en doutons pas, le bienvenu dans tous les laboratoires de chimie analytique. Il vient combler une lacune, et cela de la manière la plus satisfaisante. Nous sommes heureux de l'en féliciter ici, sans oublier son éditeur qui l'a bien secondé. Nous leur souhaitons une nouvelle et prochaine édition.

ARNAUD DE GRAMONT.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Action des aldéhydes anisique et pipéronylique sur le dérivé sodé du cyanure de benzyle; F. BODROUX (*C. R.*, t. **153**, p. 350-351 ; 7.1911). Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 336.

Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur le cyclohexanol et sur la cyclohexanone; F. BODROUX et **F. TABOURY** (*C. R.*, t. **153**, p. 349-350; 7.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 393.

(1) 1 vol. et 1 atlas. Paris. Gauthier-Villars, 1895.

Sur le pigment de Fabrea salina Henneguy : L. DONNISSOX et FAURÉ-FRÉMIET (*C. R. Soc. Biol.*, p. 515-517 ; 11.1911). — Le traitant à froid par $CHCl^3$ des *Fabrea* récoltées dans les marais salants de Croisic, on en a extrait le pigment, même appartenant aux *Dunaliella salina* qui les accompagnent et qu'on peut séparer mécaniquement. Après cette première extraction, on a desséché le résidu, on l'a pulvérisé et on l'a épuisé par l'acétone ou par l'alcool éthylique : un pigment, la *Fabrevine*, se dissout en rouge, la liqueur en rouge pourpre ; la solution évaporée laisse un résidu visqueux, pour rougeâtre, à odeur empyreumatique. La fabrevine est très soluble dans acétone, alcool, éther, benzène, $CHCl^3$, éther de pétrole, xylène et glycérine. La teinture est altérée ; elle contient les noyaux phénol, quin., mais ne renferme ni noyau indolique ni pyrrolique. ARTHUS

Sur la composition chimique des lipoïdes en rapport avec leur mode de préparation : Ern. GÉRARD (*C. R. Soc. Biol.*, p. 543-545 ; 12.1911). — Les lipoïdes sont, comme on sait, les parties constituantes des cellules extraites par l'éther, ou le benzène, ou le chloroforme ou l'éther de pétrole. L'auteur montre dans cette note que l'acidité des lipoïdes augmente par le fait de l'autolyse des tissus. Il montre encore que l'acide lactique, produit dans cette autolyse, se retrouve dans les lipoïdes extraits par l'éther, fait qui montre l'importance du choix du dissolvant pour la préparation des lipoïdes. ARTHUS

Synthèse des peptides inférieurs par une méthode nouvelle et directe, voisine des réactions biologiques : L. C. MAILLARD (*C. R. Soc. Biol.*, p. 546-548 ; 12.1911). — Les aminoacides, maintenus à 170° en présence d'un excès de glycérine, en vase ouvert et pendant un temps suffisant pour l'expulsion de l'eau, se transforment en cycloglycylglycines correspondantes. Ainsi on a obtenu la cycloglycylglycine en partant de la glycocolle, la cycosarcosylsarcosine en partant de la sarcosine, la cycoalanylalanine en partant de l'alanine et la cycloleucylleucine en partant de la leucine ; on a préparé de même les cycloglycylglycines mixtes, cycloleucylalanine, p. ex., en partant de leucine et d'alanine. Il suffit dès lors de réaliser l'ouverture de l'anneau des cycloglycylglycines pour obtenir des dipeptides. Dans le cas de la glycocolle, M. Maillard a obtenu, en même temps que la cycloglycylglycine, une substance biurétique, la triglycylglycine, tétrapeptide dont

l'anhydrisation ultérieure fournit une cyclopolyglycylglycine qui peut-être la cycloheptaglycylglycine, octopeptide cyclique. La glycylglycine fournit d'ailleurs par une réaction secondaire, l'hexapeptide, la pentaglycylglycine. La glycérine, utilisée dans la réaction de synthèse, abaisse très notablement la T d'anhydrisation, cette anhydrisation pouvant se produire, comme on sait, par chauffage à sec des substances, au moins dans certains cas, mais à une T plus élevée. L'auteur admet que le mécanisme de cette action de la glycérine consiste en une éthérification transitoire, l'éther glycérique étant plus instable que les éthers méthylique ou éthylique et se détruisant beaucoup plus vite, mais de la même manière, avec formation d'une cycloglycylglycine et régénération de l'alcool. ARTHUS.

Sur le dosage des lipoïdes dans les tissus et les organes animaux ; E. GERARD (*C. R. Soc. biol.*, p. 590-591 ; 12.1911). — Pour retirer les lipoïdes des tissus, l'auteur procède ainsi : les tissus sont pulpés au pulpoir mécanique, la pulpe est mélangée à du sable lavé ou à du plâtre, puis desséchée à 100°. Le produit sec est épuisé pendant sept heures au moins dans un appareil de Soxhlet au moyen d'éther anhydre. Après dist. et évaporation des liqueurs éthérées, on obtient la totalité des lipoïdes. Contrairement à l'opinion de M. Grigant, il ne reste aucun résidu de lipoïdes après ce traitement, pourvu que la dilacération des tissus ait été parfaite, la dessiccation totale et l'éther rigoureusement anhydre. ARTHUS.

Signification actuelle et technique de détermination du coefficient d'imperfection uréogénique; L. C. MAILLARD (*C. R. Soc. biol.*, p. 652-655 ; 12.1911).

Emploi de l'acide aurique comme oxydant dans la recherche de l'indoxyle urinare ; J. VILLE (*C. R., Soc. biol.*, p. 655-656 ; 12.1911).

Sur le poids de la molécule élaborée moyenne à l'état physiologique ; C. VALLÉE (*C. R.. Soc. biol.*, p. 695-697 ; 12.1911)

Du dosage et de l'extraction des lipoïdes saponifiables ; H. ISCOVESCO (*C. R. Soc. biol.*, p. 700-702 ; 12.1911).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 15 MARS 1912.

Présidence de M. MOREL.

M. E. BARRAL donne quelques nouvelles réactions de l'acide salicylique, qui sont publiées avec détails dans le *Bulletin de la Société Chimique* : 1° par le nitrite de sodium en milieu sulfurique coloration rouge groseille, dont le spectre est à peu près identique à celui de l'hémoglobine réduite ; 2° par le réactif de Mandelin, à froid, stries bleues et coloration vert olive ; 3° par le réactif de Schlagdenhaufen, coloration jaune virant à l'orangé ; 4° précipité noir par ébullition avec du persulfate d'ammonium.

M. E. BARRAL a obtenu un acide nitro-sulfo-4-oxy-2-benzoïque (mononitrosulfosalicylique) à l'état de sel disodique, en faisant réagir à — 10° un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique sur l'acide sulfosalicylique. Le liquide acide est versé sur de la glace, puis additionné de carbonate de sodium (deux fois le poids d'acide sulfosalicylique employé).

Bien que le liquide renferme un grand excès d'acides sulfurique et azotique, il se forme lentement un précipité jaune d'or de sel disodique d'un acide mononitrosalicylique. Celui-ci, après lavage à l'eau froide et à l'alcool, puis purification par recristallisation dans l'eau, se présente sous forme de fines aiguilles jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, très peu dans l'alcool ; insolubles dans le benzène, le chloroforme, l'éther, l'acétone, l'éther de pétrole. En ajoutant une base à la solution aqueuse de ce sel disodique, il y a dégagement de chaleur et formation d'un sel trimétallique, très soluble dans l'eau, de couleur rouge orangé, renfermant deux atomes de sodium et un atome de l'autre métal.

En réduisant le dérivé nitré disodique par l'étain et l'acide chlor-

hydrique, il se produit deux dérivés aminés, l'un rouge pourpre, l'autre jaune. Leur étude, ainsi que celle d'autres produits plus nitrés, n'est pas terminée.

M. E. Barral s'est servi avec avantage de l'acide hypophosphoreux, comme réducteur, pour doser l'azote dans les dérivés nitrés, par la méthode de Kjeldahl modifiée. La matière est mise dans un matras en verre d'Iéna avec 3 grammes d'hypophosphite de sodium et 10 cc. d'acide chlorhydrique pur. Après avoir chauffé pendant quinze à trente minutes à faible ébullition, on ajoute avec précaution 20 cc. d'acide sulfurique pur, 10 gr. de sulfate de potassium et 1 gramme de sulfate de cuivre ; on termine l'opération comme d'habitude. Dans le col du matras, il se condense du soufre provenant de la réduction de l'acide sulfurique par l'acide hypophosphoreux.

Ce procédé présente les avantages suivants : 1° la durée de l'opération est diminuée ; 2° il ne se produit pas dans le matras des sels insolubilisés par l'acide sulfurique, dont la présence rend si pénible la destruction de la matière organique quand on emploie comme réducteurs du dérivé nitré, soit le zinc, soit l'étain, soit l'amalgame de sodium ; 3° dans la distillation avec la soude, il ne se produit pas de soubresauts.

M. E. Barral a obtenu du fluorure de sodium cristallisé en rhomboèdres, en laissant évaporer lentement une solution saturée de fluorure de sodium, renfermant 10 0/0 de gomme arabique.

Par évaporation lente d'un mucilage de carragaheen contenant 2 0/0 de fluorure de sodium et 10 0/0 de gomme arabique, le fluorure de sodium s'est déposé sous forme de cristaux étoilés hexagonaux, ressemblant aux cristaux de la neige.

Le fluorure de sodium qui a été employé cristallise en cubes réguliers, par évaporation lente d'une solution aqueuse saturée.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 15 MARS 1912.

Présidence de M. BALLARD, *président.*

Après avoir excusé, M. GODCHOT, président, il est donné lecture du procès-verbal de la séance du 15 décembre 1911, qui est adopté.

M. Faucon communique les résultats de ses recherches sur le pouvoir rotatoire spécifique du camphre dissous dans le tétrachlorure de carbone.

Le dissolvant employé bout à 76°,2 sous la pression de 762mm,4 ; sa densité $D_4^{15} = 1.5965$.

Le camphre, purifié par cristallisations successives dans CCl^4, fond à 178°,8 et se dissout avec la plus grande facilité, à la température ordinaire, dans ce solvant.

a) Influence du temps. — Le camphre en dissolution tétrachlorocarbonée ne présente ni l'hémi ni la multirotation.

Le pouvoir rotatoire spécifique atteint sa valeur définitive dès les premiers moments de la dissolution.

b) Influence de la concentration. — Le pouvoir rotatoire spécifique augmente avec la concentration. En désignant par c la quantité de camphre contenue dans 100 cc. de dissolution et par ρ_D^{15} le pouvoir rotatoire spécifique à 15° C, pour la radiation D, cette augmentation est représentée par l'équation :

$$\rho_D^{15} = +44^\circ,56 + 0,0134\,c - 0,0003614\,c^2$$

Quand c varie de 4gr à 18gr et par la droite :

$$\rho_D^{15} = +43^\circ,46 + 0,1148\,c$$

pour les valeurs de c comprises entre 22 gr. et 55 gr.

Influence de la température. — La variation du pouvoir rotatoire sous l'influence de la température dépend de la concentration. L'élévation de 1°C augmente la déviation angulaire d'une quantité plus grande dans le cas des solutions concentrées que dans le cas des solutions diluées. L'augmentation est également plus grande aux environs de 12°C qu'aux environs de 40°C.

La dérivation angulaire produite par une solution contenant 11gr, 158 0/0 de camphre, examinée dans un tube de 2 décimètres entre 12° et 38°C, augmente de 0°,033 pour 1°C et la variation du pouvoir rotatoire spécifique calculée en tenant compte du coefficient de dilatation du CCl^4 est donnée par l'équation :

$$\rho_D^t = 41^\circ,43 + 0,2126\,t$$

M. J. Ville fait connaître deux nouveaux modes d'obtention de la quinine cristallisée, concernant l'un la quinine anhydre, l'autre l'hydrate de quinine à 3 H^2O.

Il a obtenu *la quinine anhydre, à l'état* cristallisé, en faisant

arriver un courant d'air chargé de vapeurs ammoniacales dans une solution de bromhydrate de quinine, maintenue au bain-marie bouillant. Dans ces conditions, la quinine se sépare directement sous la forme d'un produit composé de minces lamelles anhydres.

L'auteur a obtenu l'hydrate de quinine cristallisé à $8H^2O$ en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution de bromhydrate de quinine additionnée de la moitié environ de son volume d'acétone et alcalinisée par de l'ammoniaque jusqu'à persistance d'une très légère opalescence.

Dans la préparation, abandonnée à elle-même dans un large cristallisoir recouvert d'un entonnoir, on observe bientôt la formation de longues et fines aiguilles, mesurant plusieurs centimètres de long, et qui gagnent peu à peu toute la masse de la préparation. Ce produit renferme trois molécules d'eau de cristallisation.

MM. Taboury, Leenhardt, Massol, au sujet de la communication de M. Ville discutent sur les moyens les plus pratiques de prendre le point de fusion de l'hydrate de quinine (tube scellé, bloc de Maquenne, tube effilé, bain de mercure, etc.).

MM. F. Jadin et A. Astruc présentent un appareil producteur d'hydrogène pour la recherche de l'arsenic dans la méthode de Marsh. Cet appareil, construit par M. Berlemont sur les indications des auteurs, permet d'éviter quelques inconvénients observés avec les flacons employés jusqu'ici (voir pour plus de détails *Journ. de Pharm. et de Chim.* (7), *t.* **5**, p. 233).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 60. — Formation et décomposition de corps anhydres. Cas de l'anhydride iodique ; par M. Marcel GUICHARD.

(22.3.1912).

Plusieurs auteurs ont insisté sur la difficulté d'obtenir un corps pur par déshydratation d'un composé solide (1).

J'ai observé moi-même que l'iodure cuivreux précipité conservé

(1) Th. W. Richards, *B. ch. G.*, t. **40**, p. 2770 1907. — Ph. Guye et Tsakalotos, *Journ. chim. Phys.*, p. 216 ; 1909.

rès un séjour de 24 heures dans le vide sec, 0,2 0/0 d'eau qu'on peut faire dégager qu'au-dessus de 150° (1).

Un changement d'état favorise le départ des dernières traces eau. La difficulté est particulièrement grande si le corps n'est s fusible sans se décomposer.

Si l'on se place au point de vue de mesures précises, l'action de chaleur sur un composé hydraté présente *dans le cas général* ccessivement les phénomènes suivants :

A. Départ de l'eau combinée, accompagnée d'occlusion ou dsorption d'une partie de cette eau.

B. Départ de l'eau adsorbée.

C. Décomposition du corps anhydre accompagnée de l'occlusion u de l'adsorption d'une partie des produits de la décomposition sur le résidu solide.

D. Départ des substances adsorbées.

La préparation d'un corps *anhydre* parfaitement pur suppose donc qu'il est possible d'éliminer non seulement l'eau *combinée* mais aussi l'eau *adsorbée à une température* où le *corps anhydre n'a pas commencé à se décomposer lui-même.*

On doit tenir compte de cette observation, même lorsque le corps anhydre est décomposable en éléments *tous vaporisables*, car ainsi que je l'ai montré pour l'anhydride iodique, ces éléments peuvent être retenus en partie, par occlusion dans la substance non encore décomposée, et *changer* dans une certaine mesure sa *composition globale.*

Dans le cas de l'acide iodique, la température à laquelle s'élimine l'eau n'est pas éloignée de la température de décomposition commençante de l'anhydride.

Il est donc ici indispensable de déterminer exactement cette température de décomposition commençante.

Pour chasser l'eau adsorbée aussi complètement que possible, il conviendra d'atteindre cette température ; pour éviter toute adsorbtion d'iode et d'oxygène dans l'anhydride, il convient de ne pas dépasser cette même température.

Le dispositif suivant permet de déterminer la température de décomposition commençante lorsqu'elle se fait avec dégagement de gaz.

Un appareil, entièrement en verre soudé, comprend une trompe à mercure, une jauge de Mac Léod, un tube desséchant, un tube

(1) M. Guichard, *C. R.* et *Bull. Soc. chim.* (4), p. 897 ; 1907.

renfermant un petit tube de silice transparente où se trouve l'anhydride iodique.

J'ai déjà insisté sur le concours précieux que l'on trouve dans l'emploi de la jauge de Mac Léod pour l'étude des vitesses de faibles dégagements gazeux (1).

Lorsqu'on chauffe à température constante, dans le vide sec, de l'anhydride iodique obtenu par déshydratation, à l'air, de l'acide, il perd, avant de se décomposer, une très petite quantité de gaz.

13 gr. d'anhydride obtenus par l'iode et l'anhydride azotique (1) et séchés à l'air à 200° donnent, à 200°, dans le vide, en 128 heures, une variation de pression de $0^{mm},34$; ensuite, en 247 heures la pression n'a plus varié sensiblement. Il s'est dégagé ici environ $0^{cc},07$ de gaz.

Dans une autre expérience, 10 gr. d'anhydride préparés par l'iode et le chlorate, purifiés par cristallisation dans l'acide azotique (2), ont été séchés, à l'air, à 200°, puis maintenus dans le vide à 15° plusieurs heures; on a eu ensuite :

				mm
A 190°, en	7 heures,	un accroissement de pression de	.....	0,27
A 200°, en	48	— —	.....	0,15
A 205°, en	257	— —	.....	0,038

Vers 200°, il n'y aurait donc pas de décomposition appréciable, le faible dégagement, observé au début, $0^{cc},08$ environ, correspond à des gaz occlus, que l'on peut ici évaluer à moins de 1/100 000 du poids de l'anhydride, en admettant que 1 cc. de ces gaz pèse 1 mgr., et si l'on attribue à la paroi du tube de verre (3) une très petite partie de ce dégagement gazeux.

En élevant la température, on a eu :

				mm
A 205°, en	100 heures,	un accroissement de pression de	.....	0,01
A 228°	—	—	.....	0,36
A 233°	—	—	.....	0,63
A 259°	—	—	.....	2,21

A température constante, on observe que la variation de pression est proportionnelle au temps, ce qui s'explique, car la quantité de matière décomposée est extrêmement petite par rapport à la masse mise en expérience.

En tenant compte du volume de l'appareil et de ce fait que

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 435 ; 1911.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 722; 1909.
(3) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 438; 1911.

l'iode se condensant, les variations de pression sont dues à l'oxygène, les proportions d'anhydride iodique décomposé peuvent s'évaluer ainsi :

A 205°, en 100 heures	.....	0,1	cent millième
A 228° —	.....	4	—
A 233° —	.....	7	—
A 259° —	.....	27	—

Ces valeurs sont des minima puisqu'une petite partie des éléments libérés a pu rester dans le solide à l'état d'occlusion.

Baxter et Tilley (1) ont trouvé que l'acide iodique se déshydrate vers 110°, mais que l'anhydride, porté à 240°, pendant 4 heures dans un courant d'air sec, retient une trace d'eau.

On rendra la dessiccation plus parfaite, en *portant l'anhydride jusqu'à 250°, pendant 100 heures, par exemple, et dans le vide sec.*

Dans ces conditions, d'après les mesures citées plus haut, la décomposition ne portant que sur 2 ou 3 dix millièmes, l'erreur due à l'occlusion de l'iode ou de l'oxygène par l'anhydride non décomposé, pourra être négligée.

(Laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 61. — Sur l'union de l'iode et de l'oxygène; par M. Marcel GUICHARD.

(22.3.1912)

L'union *directe* de l'iode et de l'oxygène serait exothermique :

$$I^2 \text{ gaz} + O^5 \text{ gaz} = I^2O^5 \text{ solide} + 61^{cal} \text{ (Berthelot) ou } 45^{cal} \text{ (Thomsen).}$$

Le premier membre de cette égalité correspond à $3^{mol},5$ gazeuses. Pour une molécule gazeuse, la chaleur dégagée serait donc $17^c,4$ (B) ou $12^c,8$ (T).

On peut tenter d'appliquer à cette réaction la règle donnée par M. Le Chatelier (2) :

Le quotient par la température absolue de dissociation, sous la pression atmosphérique, de la chaleur latente de combinaison, mesurée à la même température, et rapportée à la volatilisation d'un poids moléculaire des corps gazeux, est une quantité constante.

(1) *J. am. Chem. Soc.*, 1909.
(2) *C. R.*, t. 103, p. 356; 1887.

M. Matignon (1) a fait remarquer, en comparant un grand nombre de systèmes chimiques, que cette variation d'entropie correspondant à la transformation d'une molécule de gaz en corps solide, sous la pression atmosphérique, n'est constante que pour des systèmes chimiques analogues.

Pour des systèmes où deux gaz s'unissent pour donner un solide, comme c'est le cas du carbamate d'ammoniaque, la constante peut être prise $K = 0,039$.

En appliquant cette constante à l'anhydride iodique, bien que ce corps ne soit pas formé exactement d'une façon comparable au carbamate d'ammoniaque, on peut écrire :

$$\frac{Q}{T} = K \quad \text{ou} \quad \frac{Q}{K} = T$$

soit avec le nombre de Berthelot, $Q = 17,4$

$$\frac{17^{cal},4}{0,039} = 446^{\circ} \text{ abs. ou } 173^{\circ} \text{ centigr.}$$

Ce serait donc à 173° que la tension d'équilibre dans le système I, O, I^2O^5 atteindrait une atmosphère.

La tension de l'iode dans le mélange gazeux serait 2/7 d'atmosphère, soit 217 mm. à 173°. Or, à 173°, la tension de vapeur saturante de l'iode est voisine d'une atmosphère donc plus grande que la tension d'équilibre correspondant au système I, O, I^2O^5. La réaction devrait donc pouvoir se produire.

Mais à 173° on se trouve certainement dans la zône de non réaction, par suite des résistances passives. J'ai montré en effet que la formation d'iode et d'oxygène à partir de l'anhydride est insensible même à 200° (2).

D'autre part, si l'on élève la température, la courbe des tensions de dissociation montant plus vite que celle des tensions de la vapeur saturante, les deux courbes arrivent à se couper, et au-dessus du point de rencontre, la tension de dissociation est plus grande que la tension maxima ; l'union de l'iode et de l'oxygène ne peut plus alors être réalisée.

En prenant $Q = 12^{c},86$, suivant Thomsen, on aurait $t = 55^{\circ}$ centigr., et la tension d'iode à l'équilibre serait alors théoriquement de 217 mm. à 55°; la tension maxima de la vapeur d'iode étant de

(1) *Ann. chim. Phys.* (8), t. **14**, p. 82 ; 1908.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **11**, p. 430.

quelques millimètres seulement, à cette température, la réaction réversible serait alors toujours impossible.

De ces considérations, basées sur une chaleur de formation et une constante un peu incertaines, découle la conclusion suivante indiquée par M. Matignon : si l'union réversible de l'iode et de l'oxygène est réalisable, elle ne l'est que dans un petit intervalle de température.

La théorie ne dispense donc pas d'examiner cette question par la voie expérimentale.

Dans le but de réaliser l'union directe de l'iode et de l'oxygène, j'ai tenté des essais sous pression, sans obtenir de résultat positif.

J'ai enfermé dans un tube résistant de l'iode et un plus petit tube rempli de permanganate de potasse sec. Un essai préliminaire ayant indiqué la quantité d'oxygène formé ainsi à 360°, on a pu évaluer la pression produite à 35 atmosphères, à 360°.

Dans ces conditions, aucune trace d'anhydride iodique ne s'est formée.

D'autre part, j'ai essayé de limiter la décomposition de l'anhydride iodique, dans des tubes scellés de plus en plus résistants, sans y parvenir. Le dernier tube, de 3 mm. de diamètre intérieur, et $3^{mm},5$ de parois, contenant de l'anhydride iodique scellé, a fait explosion en le chauffant lentement jusqu'à 370°. On peut estimer à 200 atmosphères la pression atteinte. Elle est insuffisante pour limiter la décomposition de l'anhydride iodique.

Les conditions de réversibilité de la réaction $I^2 + O^5 = I^2O^5$ semblent donc difficilement accessibles. Des essais pourraient être tentés à des températures plus basses, en présence de catalyseurs, pour accroître la vitesse de réaction. Mais on peut déjà conclure que l'oxydation directe de l'iode ne peut fournir une préparation pratique de l'anhydride iodique. Il convient donc de s'en tenir, pour préparer cette substance aux méthodes que j'ai indiquées (1).

(Laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 62. — Sur une méthode de préparation des bromures anhydres; par M. BARRE.

(27.3.1912.)

Dans des recherches que je poursuis sur certains bromures et dont je donnerai prochainement les résultats, j'ai été amené à préparer quelques-uns de ces sels anhydres. Pour cela, entre autres

(1) *Bull. Soc. chim.* (4) t. 5, p. 722; 1909.

procédés, j'ai tenté d'appliquer aux bromures la méthode de M. Bourion relative à la préparation des chlorures et qui consiste à faire agir sur l'oxyde le protochlorure de soufre S^2Cl^2 (1).

On sait que lorsqu'à du brome on ajoute du soufre concassé, ce dernier se dissout peu à peu avec une élévation de température très sensible à la main et l'on admet la formation du composé S^2Br^2, liquide rouge foncé. Ce liquide peut lui-même dissoudre des quantités de soufre assez élevées, et j'ai pu dissoudre dans un atome-gramme de brome jusqu'à près de deux atomes-grammes de soufre à la température ordinaire (pour 20 gr. de brome 14 gr. de soufre). Toujours est-il que le liquide ainsi formé n'émet que peu de vapeurs, que son odeur qui rappelle celle du chlorure de soufre est moins désagréable que celle de ce corps et qu'il est par suite beaucoup plus maniable que le brome ou même l'acide bromhydrique.

Mais, lorsqu'on veut séparer le composé S^2Br^2 et qu'à cet effet on soumet le produit brut à la distillation fractionnée sous la pression ordinaire, les premières portions que l'on recueille et qui passent aux environs du point d'ébullition du brome, sont constituées presque entièrement par cet élément; puis le point d'ébullition s'élève progressivement sans arrêt bien marqué, atteint et dépasse 250°. A un moment quelconque, on observe toujours des vapeurs de brome; et le produit qui passe à la distillation contient toujours une quantité de brome supérieure à celle que nécessite la formule S^2Br^2 (71.4 0/0). Dans divers essais, la quantité de brome a varié de 75 à 88 0/0. Lorsque l'on a atteint la température de 200-250°, si l'on arrête la distillation et qu'on laisse refroidir, le produit se prend en masse par suite de la cristallisation du soufre. Ceci montre que le bromure de soufre se décompose partiellement sous l'action de la chaleur sous la pression ordinaire.

Pour faire agir ce composé sur les oxydes, j'ai employé deux dispositifs: l'un identique à celui de M. Bourion et comprenant un ballon renfermant le bromure de soufre, un tube en verre d'Iéna incliné, chauffé sur une grille à analyse, dans lequelle se trouvent les nacelles contenant les oxydes, et un ballon destiné à condenser les vapeurs de bromure en excès, surmonté par un long tube droit; l'autre dans lequel le ballon contenant le bromure de soufre était remplacé par un tube à brome recourbé qui permettait de faire couler goutte à goutte le bromure dans le tube chauffé. Les deux dispositifs m'ont d'ailleurs conduit aux mêmes résultats.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. 20, p. 547; t. 21, p. 49; 1910.

A la fin de l'opération, on chasse la petite quantité de bromure de soufre restant dans le tube par un courant d'acide bromhydrique, ou mieux d'azote, ou même plus simplement en prolongeant dix ou quinze minutes le chauffage du tube après l'arrêt du courant de bromure; dans ces conditions, le tube est parcouru par des vapeurs de brome. On laisse ensuite refroidir.

Les résultats obtenus avec divers oxydes ont été les suivants :

Oxyde de lanthane. — L'oxyde employé était préparé par la calcination de l'oxalate. L'attaque commence à une température inférieure à 300°, mais alors est très lente : après deux heures de chauffe à 300°, je n'ai obtenu que 78 0/0 d'oxyde transformé (quantité d'oxyde employée 5 gr.). La température optima paraît situé vers 600°. A cette température, la bromuration est assez rapide et est complète : en une heure et demie j'ai pu transformer entièrement en bromure 8 gr. d'oxyde. Une température plus élevée (vers 700°) donne de très bons résultats comme pureté du sel, mais entraine la volatilisation d'une certaine quantité du bromure formé. On obtient un bromure parfaitement pur, blanc, qui se dissout dans l'eau en produisant un léger bruissement et donne une solution limpide. Il est très hygroscopique.

	Trouvé.	Calculé pour $LaBr^3$.
Br 0/0	63.45	63.30
La 0/0	36.50	36.69

Oxyde de cérium. — L'oxyde employé était l'oxyde cérique CeO^2 obtenu par la calcination de l'oxalate. L'attaque commence aux environs de 300°, mais à cette température elle est très lente et, pour 5 gr. d'oxyde, je n'ai obtenu après une heure et demie que 75 0/0 d'oxyde transformé. Comme pour l'oxyde de lanthane, la température optima est aux environs de 600°. A cette température, le bromure obtenu n'est pas fondu. C'est le bromure céreux blanc qui se forme dans ces conditions. J'ai cependant toujours constaté un léger déficit en brome, voisin de 0.4 0/0. Ce sel se dissout rapidement dans l'eau avec un léger bruissement.

	Trouvé.	Calculé pour $CeBr^3$.
Br 0/0	62.65	63.09
Ce 0/0	37.28	36.90

A une température plus élevée, vers 680°, le sel obtenu est fondu et si l'élévation de température a été trop brusque une petite partie de l'oxyde peut échapper à la réaction et le déficit en brome peut s'élever à 0.9 0/0.

Oxyde de thorium. — L'oxyde employé a été obtenu par calcination de l'oxalate ou de l'hydrate. L'attaque de la thorine par le bromure de soufre commence à basse température, vers 300°; mais alors elle est très faible. La vitesse de bromuration augmente avec la température ; elle est plus rapide, pour une même température avec l'oxyde provenant de l'oxalate qu'avec celui provenant de l'hydrate, ce qui est naturel, étant donné l'état différent de division. Mais, quelle qu'ait été la durée de l'opération (de 2 à 5 heures), je n'ai pu dépasser l'oxybromure $ThOBr^2$, comme le montrent les résultats suivants de l'analyse :

		Calculé pour	
	Trouvé.	$ThOBr^2$.	$ThBr^4$.
Br 0/0.....	39.32	39.15	57.90
ThO^2 0/0.....	64.65	64.76	47.89

Ce composé se dissout dans l'eau sans résidu et donne une solution claire.

J'ai tenté d'effectuer la bromuration à haute température vers 800-850°, espérant que, par volatilisation, $ThBr^4$ se séparerait de l'oxyde. Il n'en a rien été. Il y a bien eu sublimation dans le tube, mais le sublimé présentait sensiblement la même composition que le sel restant dans les nacelles (1).

Oxyde de cobalt. — L'oxyde employé était l'oxyde salin noir préparé par calcination à l'air de l'azotate. La transformation en bromure par l'action du bromure de soufre est très facile. L'attaque commence à basse température; elle est assez rapide déjà vers 350°. De très belles paillettes vertes ont été obtenues par sublimation, en effectuant la bromuration vers 700°; le bromure se dépose sur les parois du tube dont la température est inférieure à 550°. En maintenant la température de l'oxyde au voisinage de 500°, j'ai pu obtenir sans sublimation la transformation complète de 6 gr. d'oxyde en une heure environ, avec formation de très jolis cristaux verts de bromure (Br trouvé, 73,13 ; calculé pour $CoBr^2$, 73,04 0/0).

Le sel ainsi obtenu est remarquablement beau. Il absorbe peu à peu l'humidité de l'air et devient violet.

(1) J'ai également tenté la transformation de la thorine en bromure par l'action du bromoforme. La bromuration commence encore à une température peu supérieure à 300° ; mais il est nécessaire d'élever bien davantage la température si l'on veut se débarrasser de l'excès de carbone. Quelle qu'ait été cette température, je n'ai pu dépasser 39,2 0/0 de brome, ce qui correspond encore à l'oxybromure.

Oxyde de nickel. — L'oxyde employé était l'oxyde NiO obtenu par calcination du sulfate à haute température. Comme pour l'oxyde de cobalt, l'attaque commence à basse température vers 250°; la température optima de bromuration est aux environs de 700°. A cette température, la sublimation du sel est encore presque nulle ; l'oxyde est rapidement et intégralement transformé en bromure bien cristallisé jaune marron. En une heure et demie j'ai obtenue la transformation complète de 7 gr. d'oxyde. (Br trouvé, 73,12; calculé pour $NiBr^2$, 73,14 0/0). Vers 500°, on obtient également d'excellents résultats, mais la transformation intégrale de l'oxyde demande plusieurs heures.

Silice. — La silice employée était la silice de fluorure calciné à haute température. Je n'ai pu arriver à obtenir la plus petite quantité de bromure de silicium, même à une température à laquelle le tube en verre d'Iena dans lequel j'opérais s'est complétement aplati. Le résultat a été aussi négatif en utilisant un tube en porcelaine chauffé à 850-900°.

Oxyde de fer. — L'oxyde utilisé était l'oxyde précipité calciné. L'attaque par le bromure de soufre commence au-dessous de 300°; à cette basse température on obtient du bromure de fer en petits cristaux rouges foncé et il est nécessaire de prolonger l'attaque plusieurs heures pour obtenir une bromuration complète. On obtient plus rapidement une transformation complète de l'oxyde et du bromure ferrique en belles paillettes rouge foncé en opérant à une température plus élevée (j'ai opéré à 450° et à 650°) ; le bromure se sublime alors et les cristaux se déposent sur les parois du tube dont la température est inférieure à 300°. (Br trouvé, 81.08, calculé pour $FeBr^3$, 81,11 0/0).

Oxyde de chrome. — L'oxyde employé était l'oxyde vert Cr^2O^3 obtenu par calcination de l'anhydride chromique. L'attaque ne se produit qu'aux environs de 450°, et encore, à cette température, est-elle très lente. A une température plus élevée, outre que l'attaque est plus rapide, la volatilisation du bromure formé permet d'obtenir ce sel dans un très grand état de pureté. J'ai pu obtenir ainsi, en moins d'une heure, à une température voisine de 700°, plusieurs grammes de sesquibromure en jolies paillettes presque noires sublimées sur les parois du tube dont la température était inférieure à 500°. (Cr trouvé, 17,75; calculé pour Cr^2Br^6, 17,82 0/0).

Alumine. — L'attaque de l'alumine commence vers 350°, mais à cette température elle est très lente ; sa vitesse augmente beaucoup avec la température et j'ai pu transformer en bromure 5 gr. d'alumine en trente minutes à 500°, en quinze minutes à 700°. Il

est nécessaire d'opérer toujours avec un courant de bromure de soufre très lent, pour ne pas entraîner trop loin le bromure d'aluminium formé qui est très volatil, et il est nécessaire de prolonger assez longtemps le courant d'acide bromhydrique ou d'azote pour bien éliminer le léger excès de bromure de soufre (Br trouvé, 90,00; calculé, 89,88 0/0.

Oxyde de manganèse. — J'ai constaté l'attaque de tous les oxydes de manganèse par le bromure de soufre. L'oxyde qui m'a donné les résultats les plus parfaits est l'oxyde brun Mn^2O^3 préparé par calcination du carbonate. La bromuration de cet oxyde est remarquablement facile. A une température voisine de 300°, j'ai obtenu en deux heures la transformation totale de 6 gr. d'oxyde en bromure rose non cristallisé. A une température de 500° environ, le bromure est en cristaux très petits. On obtient un produit encore plus beau en laissant la température s'élever progressivement jusqu'à la fusion du bromure; par refroidissement on obtient alors de très beaux cristaux roses constitués par du bromure de manganèse très pur (Br trouvé, 74,48 ; calculé pour $MnBr^2$, 74,42 0/0).

Oxyde du cuivre. — L'oxyde employé était obtenu par calcination du carbonate de cuivre pur du commerce. L'attaque commence vers 300°. Mais il est préférable d'effectuer cette attaque vers 450°; elle dure alors deux heures environ pour une dizaine de grammes d'oxyde et donne du bromure cuivreux blanc. En élevant un peu la température, vers 500°, on obtient une masse grise fondue, qui devient peu à peu bleu foncé à la lumière. C'est du bromure cuivreux Cu^2Br^2, insoluble dans l'eau, soluble dans HCl. (Cu trouvé, 44,55; calculé pour Cu^2Br^2, 44,30 0/0).

Oxyde d'étain. — J'ai employé soit l'oxyde stanneux amorphe gris, préparé en dissolvant l'étain dans HCl, précipitant la solution obtenue par l'ammoniaque en excès et faisant bouillir quelques instants, soit l'oxyde stannique SnO^2 préparé par calcination de l'hydrate obtenu par action de NO^3H sur l'étain.

Dans les deux cas, le composé formé a été du bromure stannique. L'attaque est très rapide, même à 300° et en très peu de temps le contenu des nacelles disparaît entièrement. Mais cette méthode ne m'a pas conduit à un produit pur, même en ayant soin de ne pas employer un excès de bromure de soufre; le produit obtenu, qui reste liquide, contient toujours, outre un peu de brome libre, un peu de bromure de soufre, dont il m'a été impossible de le séparer soit par distillation, soit par l'emploi du sulfure de carbone.

Oxyde de plomb. — J'ai employé soit l'oxyde PbO (massicot),

soit l'oxyde salin Pb^2O^4 (minium); dans les deux cas, les résultats ont été les mêmes. Comme on pouvait s'y attendre, puisque l'oxyde chauffé est attaqué légèrement par le brome seul, la bromuration commence à basse température, au-dessous de 300°; mais par suite de la fusion de la masse, il y a toujours une petite quantité d'oxyde non transformé. J'ai obtenu un produit pur en chauffant l'oxyde vers 700° sous une faible épaisseur, ou en inclinant suffisamment le tube pour que le bromure fondu dans la nacelle puisse s'écouler en mince filet dans le tube, présentant alors une épaisseur suffisamment faible pour que la bromuration soit complète. La masse fondue se détache facilement du tube. (Br trouvé, 43,48; calculé pour $PbBr^2$, 43,59 0/0).

Oxyde de cadmium. — L'oxyde employé était l'oxyde cristallisé préparé par calcination de l'azotate au rouge. L'attaque commence vers 350°, mais, à cette température, je n'ai pu obtenir en deux heures qu'une quantité relativement faible d'oxyde transformé. En opérant à température plus élevée, vers 500°, la nacelle contenait, après deux heures de passage de bromure de soufre, un sel gris, fondu, dont la teneur en brome était de 54,7 0/0 (théorie pour $CdBr^2$, 58,72 0/0). Mais si l'on opère vers 750-800°, on voit le contenu de la nacelle disparaître très rapidement et de jolies paillettes blanches se déposer sur les parois du tube. J'ai pu obtenir ainsi, en moins d'une heure, 6 gr. de bromure de cadmium sublimé parfaitement pur (Br trouvé, 58,67; calculé 58,72 0/0).

Oxyde de zinc. — L'oxyde employé était préparé par calcination du carbonate. Lorsqu'on envoie sur l'oxyde le courant de bromure de soufre, même à une température de 250°, on voit le contenu des nacelles fondre, de sorte que si l'on n'élève pas ensuite la température suffisamment pour sublimer le sel, c'est-à-dire jusque vers 650°, on obtient un produit impur, présentant un déficit en brome pouvant atteindre 1 0/0, même en prolongeant plusieurs heures la durée de l'expérience. Mais en opérant vers 700°, le bromure formé se sublime et j'ai pu obtenir ainsi un produit bien cristallisé en aiguilles blanches, qui a donné à l'analyse 71,00 0/0 de brome (calculé pour $ZnBr^2$, 70,97 0/0).

Magnésie. — L'attaque par le bromure de soufre commence à se produire à une température voisine de 250°, mais alors la bromuration est très lente. En opérant vers 450°, j'ai pu obtenir en une heure environ la transformation presque complète de 5 gr. d'oxyde. J'ai cependant toujours constaté un léger déficit en brome, même en prolongeant plusieurs heures la durée de l'expé-

rience, et la solution dans l'eau est toujours légèrement opalescente. Le produit obtenu à cette température, non cristallisé, se dissout rapidement dans l'eau avec un bruit de fer rouge. (Br trouvé, 86,25 ; calculé, 86,76 0/0).

Si l'on élève davantage la température, vers 700° par exemple, on obtient un produit fondu qui se dissout dans l'eau sans bruit, mais si l'élévation de température a été trop rapide, le déficit en brome peut atteindre 1 0/0.

Oxyde d'uranium. — L'oxyde employé était l'oxyde vert foncé U^3O^8 obtenu par calcination de l'azotate. L'attaque de cet oxyde par le bromure de soufre se fait à très basse température, et l'on obtient toujours du bromure d'uranyle UO^2Br^2 et non du tétrabromure UBr^4. La température optima pour cette transformation paraît voisine de 300° ; j'ai obtenu en effet à cette température, en une heure et demie, 8 gr. d'un produit jaune vert entièrement soluble dans l'eau en donnant une solution vert foncé, et qui a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour UO^2Br^2.
Br 0/0.....	37.09	37.14
U 0/0.....	55.35	55.42

Si l'on opère à une température supérieure à 600°, ce sel se sublime et vient se déposer sur les parois du tube dont la température est inférieure à 500°.

En résumé, l'action du produit obtenu en dissolvant du soufre dans du brome, sur les oxydes métalliques, est une bonne méthode de préparation des bromures anhydres, surtout si le bromure formé ne fond pas dans les conditions de l'expérience ou bien lorsqu'il est volatil. Elle est moins générale que la méthode correspondante de préparation des chlorures, car, dans certains cas, comme avec la thorine, elle conduit, non au bromure, mais à l'oxybromure.

N° 63. — Quelques considérations sur le réactif de Carnot et la préparation de l'hyposulfite double de bismuth et sodium ; par M. Jean A. SANCHEZ.

(16.2.1912)

Quand on mélange une solution alcoolique de chlorure de bismuth légèrement acidulée, avec une solution d'hyposulfite de sodium, il ne se forme aucun précipité et ce mélange est parfaitement soluble dans l'eau et l'alcool. Ceci constitue l'observation

fondamentale faite par M. Carnot, et c'est elle qui lui a permis, dans la suite, d'établir un procédé original, en même temps que très sensible, pour déceler et doser les sels de potassium.

Néanmoins, l'hyposulfite double de bismuth et sodium n'a pas encore été obtenu, à notre connaissance, à l'état cristallisé. M. Carnot obtient seulement une solution aqueuse d'une couleur jaune serin, susceptible d'être diluée sans se troubler, en toute proportion, avec l'eau et l'alcool. Or, précisément, cet hyposulfite, lorsqu'il est pur, est insoluble dans l'alcool.

Nous étant proposé d'étudier dans quelles conditions les sels de potassium précipitent par le réactif de Carnot, nous avons remarqué que, très souvent, en ajoutant de l'alcool à un mélange de bismuth et d'hyposulfite de sodium ou de calcium, il se forme un trouble laiteux qui, au bout de quelques minutes prend une coloration jaune, après quoi il se précipite un corps semblable à l'hyposulfite double de bismuth et de potassium. Ce précipité, généralement considéré comme résultat de la *décomposition* du réactif, ne se produit plus quand la solution de chlorure de bismuth est suffisamment acidulée et, d'une façon générale, lorsque la solution alcoolique de ce sel est très ancienne ou bien encore lorsque, en la préparant, on n'a pas ajouté de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante.

Nous avons en effet, en ajoutant préalablement quelques gouttes d'acide chlorhydrique au chlorure de bismuth, pu éviter ce trouble ainsi que la formation de ce précipité. Cette observation nous a suggéré la possibilité d'obtenir le réactif de M. Carnot à l'état solide, en neutralisant convenablement le milieu alcoolique où l'on opère. Dans ce but, nous avons essayé l'ammoniaque qui présente le grand inconvénient d'être une base trop énergique et de précipiter l'hydrate de bismuth ; il en est de même de la soude, ce qui nous a déterminé à chercher une des bases organiques qui nous permettrait de neutraliser l'acide chlorhydrique sans exercer d'action sur l'hyposulfite de bismuth. Nous avons dès lors pensé à l'aniline et à la pyridine, et ce sont elles qui nous ont permis de résoudre cette difficulté. Qu'on neutralise, soit avant d'ajouter l'alcool, soit après l'addition du réactif convenablement préparé, au bout de peu de temps, il se produit un trouble précurseur de la formation du précipité que nous avons observé lorsqu'on acidule insuffisamment pendant la préparation du réactif de Carnot.

Afin de nous assurer si ce composé n'était pas un sel double de bismuth et d'aniline ou de pyridine, nous l'avons séparé par filtration, puis lavé avec de l'alcool à 95° ; après quoi, nous l'avons

dissous dans l'eau et nous avons tâché de caractériser l'aniline au moyen de la réaction de la phénylcarbylamine, et la pyridine par son odeur si caractéristique qui se dégage en chauffant ce réactif en présence de la potasse ; dans les deux cas, les résultats ont été négatifs ; nous en conclurons que le corps jaune se formant dans les conditions par nous signalées n'est autre que l'hyposulfite double de bismuth et de sodium.

En cherchant à préciser les conditions dans lesquelles se précipite cet hyposulfite, nous avons été conduit à proposer la méthode de préparation que nous exposons ci-après et dans laquelle nous remplaçons, pour dissoudre le nitrate basique du bismuth, l'acide chlorhydrique par un acide organique, l'acide acétique, cela afin d'éviter la décomposition rapide de l'hyposulfite double.

Préparation de l'hyposulfite double de bismuth et de sodium cristallisé. — Nous avons obtenu ce composé à l'état cristallisé en opérant de la façon suivante : nous chauffons dans un petit Erlenmeyer 1 gr. de nitrate basique de bismuth, avec 10 cc. d'acide acétique concentré. Après une minute d'ébullition, on laisse refroidir et l'on ajoute, goutte à goutte, 10 cc. d'une solution d'hyposulfite de sodium à 20 0/0, en ayant soin d'agiter jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide complètement limpide ; ensuite on verse 40 gouttes d'aniline et l'on agite fréquemment. Dans ces conditions, l'excès d'acide, se trouvant neutralisé par l'aniline, on ajoute au mélange 20 à 25 fois son volume d'alcool à 95° ; en agitant on obtient un trouble blanchâtre qui ne tarde pas à se transformer en un abondant précipité jaune serin, lequel, observé au microscope, est constitué par des cristaux ayant la même forme que ceux de l'hyposulfite double de bismuth et de potassium.

Purification de l'hyposulfite de bismuth et sodium. — Ce précipité n'est autre que l'*hyposulfite double de bismuth et sodium* et constitue le réactif de M. Carnot. Pour le purifier et éviter son altération, on le lavera à plusieurs reprises avec de l'alcool à 95°, d'abord par décantation, puis sur un filtre et on le placera dans un dessiccateur à chlorure de calcium.

Nous pouvons donc conclure que l'hyposulfite double de bismuth et de sodium et celui de bismuth et de potassium présentent les mêmes caractères quant à la forme de leurs cristaux, leur couleur et leur solubilité dans l'eau ; ils se différencient seulement, et c'est ce qui a permis au savant chimiste M. Carnot de s'en servir comme réactif des sels de potassium, *grâce au fait que l'hyposulfite de bismuth et de sodium se dissout très facile-*

ment dans l'alcool acidulé, alors que son analogue reste peu soluble dans les mêmes conditions. C'est ce qui fait dire à M. Carnot : (1) « ... On peut ajouter une quantité quelconque d'alcool à la dissolution qui vient d'être préparée (2), ou bien verser l'hyposulfite de soude dans une dissolution alcoolique de chlorure de bismuth, sans obtenir aucun précipité. Or, il est à remarquer que, seul, l'hyposulfite de soude donne aussitôt un précipité blanc dans l'alcool, dans lequel il est presque insoluble. Le composé formé, qui est un hyposulfite double de bismuth et de soude, se distingue donc à la fois, des sels ordinaires de bismuth par sa solubilité dans l'eau, et des hyposulfites, par *sa solubilité dans l'alcool* »

« Une petite quantité de chlorure de potassium, ajouté à la liqueur alcoolique parfaitement claire, y produit aussitôt un précipité abondant, d'un *jaune serin*, qui se rassemble aisément, surtout après quelques instants d'agitation. »

NOTE. — Actuellement, nous nous occupons de la préparation de l'hyposulfite double de bismuth et calcium à l'état solide, que nous avons obtenu par une méthode semblable à celle employée pour l'hyposulfite double de bismuth et de sodium.

Buenos Aires, Décembre 1911.

N° 64. — Sur les dérivés nitrés de l'oxyde de phényle ; par MM. A. MAILHE et M. MURAT.

(26.3.1912)

L'étude des dérivés nitrés de l'oxyde de phényle est très incomplète. La littérature chimique mentionne l'existence d'un dérivé dinitré et d'un composé tétranitré. Le premier a été obtenu par nitration directe du phényl éther et est indiqué avec un point de fusion de 136° (Hoffmeister), de 142° (Haüsermann et Teischmann). Un dérivé dinitré, fondant à 71°, aurait été obtenu par Willgerodt. Le composé tétranitré a été préparé par ce dernier savant en faisant réagir le dinitrophénate de potassium sur la benzine chlorodinitrée (3).

Récemment, Cook (4), a préparé l'oxyde de dinitro-2.4-diphényle par l'action du phénate de potassium sur le bromo-dinitro-

(1) *C. R.*, t. 83, p. 338.
(2) Mélange de la solution alcoolique de Cl^3Bi et $S^2O^3Na^2$.
(3) WILLGERODT, *D. ch. G.*, p. 763 ; 1879.
(4) COOK, *Amer. chem. Soc.*, t. 32, p. 1285 ; 1910.

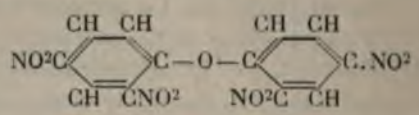
2.4-benzène, suivant la méthode indiquée par Willgerodt. Il fond à 70°.

Il est identique au dérivé dinitré de Willgerodt qui fond à 71°. La nitration ultérieure de ce composé l'a conduit à un dérivé trinitré.

Nous nous sommes proposé de préparer par nitration directe les différents dérivés nitrés de l'oxyde de phényle. Nous avons soumis à l'action de l'acide azotique fumant 50 gr. environ d'oxyde de phényle, bien cristallisé préparé par la méthode Sabatier et Mailhe. La réaction est violente et il est nécessaire de refroidir. L'oxyde se dissout instantanément et l'on obtient finalement un liquide noir. Décomposé par l'eau, il abandonne un précipité visqueux que l'on lave à plusieurs reprises en terminant par un lavage à l'eau ammoniacale. La masse est ensuite traitée rapidement par l'éther. Elle se change en un précipité jaune que l'on sépare par filtration de la liqueur éthérée. Celle-ci abandonne par évaporation une certaine quantité de produit solide cristallisé, fondant à 68°.

Le précipité jaune obtenu n'a pas un point de fusion bien défini; il fond entre 75° et 140°. Nous avons pensé qu'il était constitué par un mélange de plusieurs dérivés nitrés que nous avons soumis à une séparation méthodique par l'alcool, le tétrachlorure de carbone et l'éther.

Lorsqu'on traite ce précipité par l'alcool bouillant, une partie se dissout. Par une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool, on en sépare deux produits : l'un qui fond à 95°, c'est le dérivé tétranitré de l'oxyde de phényle $C^6H^3(NO^2)^2.O.C^6H^3(NO^2)^2$. D'après ce que l'on sait de toutes les analogies, les deux résidus nitrés ont pris vraisemblablement dans chaque noyau les positions 4.2 par rapport à l'oxygène placé en 1.



Analyse. — Prise d'essai, 0gr,7530 ; N trouvé, 0gr,1246. — Trouvé : N 0/0, 16.4. — Calculé : N 0/0, 16.0.

Le second produit plus soluble que le précédent, fond à 108°-110°. C'est le *trinitrophényléther*, $C^6H^4(NO^2)_{(4)}.O.C^6H^3(NO^2)^2_{(2.4)}$.

Analyse. — Prise d'essai, 0gr,5522 ; N trouvé, 0gr,0782. — Trouvé : N 0/0, 14.1. — Calculé : 13.8.

Ces deux composés sont constitués par des aiguilles jaunes

fondant nettement sans décomposition et déflagrant par une surchauffe.

Le résidu brut, provenant d'un premier traitement à l'alcool bouillant, est épuisé par une nouvelle quantité d'alcool. On en sépare une portion fondant à 86-88°. L'analyse montre que l'on a affaire à un dérivé pentanitré ($C^6H^3(NO^2)^2.O.C^6H^2(NO^2)^5$.

Analyse. — Prise d'essai, 0gr,3631 ; N trouvé, 0gr,0636. — Trouvé : N 0/0, 17.6. — Calculé : N 0/0, 17.8.

Ce sont des feuillets jaune brun, solubles dans l'éther et le chloroforme.

La poudre primitive ayant subi le traitement par l'alcool est épuisée par le tétrachlorure de carbone bouillant. Une portion entre en dissolution et se dépose par refroidissement en cristaux fondant entre 110-120°. Il semble par ce point de fusion peu net, que l'on ait affaire à un mélange. Or, l'analyse nous a indiqué à deux reprises la composition d'*un dérivé heptanitré* :

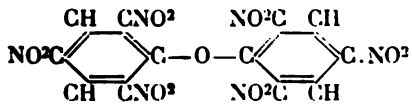
Analyse. — Prise d'essai, 0gr,4602 ; N trouvé, 0gr,0943. — Trouvé : N 0/0, 20.5. — Calculé : N 0/0, 20.2.

La portion insoluble dans l'alcool et dans le tétrachlorure de carbone est aisément soluble dans l'éther. La solution abandonne par évaporation : 1° un produit cristalisé qui se dépose tout d'abord. Il fond à 138-139°. C'est l'oxyde de phényle dinitré-1.4.4.

Analyse. — Prise d'essai, 0gr,3400 ; N trouvé, 0gr,0339. — Trouvé : N 0/0, 9.9. — Calculé : N 0/0, 10.6.

Il est identique à celui qu'ont décrit Hoffmeister (136°) et Haüserman et Teischemann avec un point de fusion de 142° ;

2° Un composé très soluble, cristallisant lentement de la solution éthérée. C'est le dérivé hexanitré qui fond à 68°-70°, et qui possède, d'après toutes les analogies connues, la constitution :



On en trouve une certaine quantité dans la solution éthérée provenant du traitement par l'éther de l'oxyde de phényle nitré brut.

Tous ces composés sont cristallisés et fondent nettement sans décomposition.

On voit que la nitration directe de l'oxyde de phényle conduit à des dérivés nitrés possédant 2, 3, 4, 5 et 6 résidus NO^2. On peut pousser la nitration plus loin. On dissout dans le mélange sulfonitrique la poudre brute, provenant de la nitration directe de l'oxyde de phényle par l'acide azotique, et l'on porte cette solution à l'ébullition. Après refroidissement, on précipite par l'eau le dérivé nitré formé. C'est une poudre faiblement jaune, presque insoluble dans l'alcool. Elle fond à 195°. C'est le dérivé octonitré $C^6H(NO^2)^4.O.C^6H(NO^2)^4$. Une nitration plus avancée n'a pas été réalisée.

Analyse. — Prise d'essai, 0gr,6612 ; N trouvé, 0gr,1317. — Trouvé : N 0/0, 20.9. — Calculé : N 0/0, 21.1.

L'oxyde de phényle mononitré n'ayant pas été rencontré dans les produits de la nitration directe par l'acide azotique fumant, nous l'avons préparé en traitant la solution acétique du phényl éther chauffée vers 50°, par l'acide nitrique fumant. Après précipitation par l'eau, l'on obtient un liquide qui cristallise partiellement. Les cristaux obtenus fondent à 56°.

Analyse. — Prise d'essai, 0gr,2701 ; N trouvé, 0gr,0171. — Trouvé : N 0/0, 6.3. — Calculé : N 0/0, 6.5.

C'est l'*oxyde de phényle mononitré-1.4* $C^6H^5O.C^6H^4NO^2$ (1) (4). Il fournit par hydrogénation une *amine* $C^6H^5O.C^6H^4NH^2$ 1. à 82° dont nous poursuivons l'étude. Le liquide séparé des cristaux refuse de cristalliser. Sa densité, son pouvoir réfringent, indiquent que l'on est en présence d'un dérivé mononitré, vraisemblablement le dérivé ortho. Nous préparons une certaine quantité de ce produit pour l'identifier.

Lorsqu'on examine les points de fusion des dérivés nitrés que nous venons de décrire, on constate qu'il suivent une courbe identique à celle des points de fusion des dérivés nitrés du phénol.

Il y a d'abord un maximum pour le dérivé dinitré de l'oxyde de phényle (138°), correspondant au maximum du mononitrophénol (214° ou 194°) — puis un minimum pour l'oxyde de phényle hexanitré (68-70°) correspondant aux trinitrophénols (117-122°) — enfin un nouveau maximum pour l'oxyde de phényle octonitré (195°), correspondant au tétranitrophénol (130-140°). Quant à l'oxyde de phényle mononitré, sa fusibilité est de même nature que celle des dérivés nitrés des éthers oxydes mixtes du phénol (anisol, phéné-

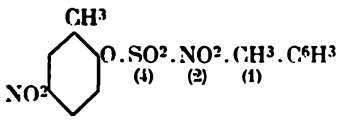
tol), la fonction éther oxyde diminuant notablement la fusibilité des dérivés nitrés.

N° 65. — Nitration de l'éther toluène-p-sulfonique de l'o-crésol. — Rectification; par M. Frédéric REVERDIN

(30.3.1912)

J'ai décrit autrefois avec Crépieux (1), comme *éther toluène-p-sulfonique du dinitro-3.5-o-crésol*, un produit f. à 108-109° obtenu par nitration de l'éther correspondant avec de l'acide nitrique de D = 1.52.

D'autre part, F. Ullmann et S. M. Sané (2) ont dernièrement préparé par éthérification du dinitro-3.5-o-crésol une combinaison de la même constitution qui a été trouvée différente et qui f. à 161°. Cette dernière observation est exacte; il ressort de nouvelles recherches que j'ai faites à la suite de la publication des auteurs cités que la combinaison, précédemment décrite par Crépieux et moi-même, était en réalité l'*éther nitrotoluène-p-sulfonique du mononitro-5-o-crésol* de la constitution suivante :



Elle a fourni, en effet, à la saponification au moyen de la potasse alcoolique à 4 0/0, de l'acide o-nitrotoluène-p-sulfonique et du mononitro-5-o-crésol.

Il se forme en même temps dans la nitration de l'éther toluène-p-sulfonique de l'o-crésol, comme produits secondaires d'autres dérivés nitrés et on reconnaît, en particulier dans le produit brut de la saponification de ceux-ci, la présence du mononitro-6-o-crésol à la saveur fortement sucrée dont il est doué.

N° 66. — Réactions de l'acide sulfosalicylique ; par M. E. BARRAL.

(27.3.1912)

Pour déterminer sous quel état s'élimine l'acide sulfosalicylique introduit dans l'organisme, j'ai tout d'abord préparé du sulfosali-

1 *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 27, p. 746.
2 *D. Ch. G.*, t. 44, p. 3736; 1911.

cylate de sodium chimiquement pur; puis, j'ai cherché à obtenir des réactions sensibles permettant de caractériser l'acide sulfosalicylique et surtout de le différencier de l'acide salicylique.

Les réactions connues de l'acide sulfosalicylique sont les suivantes : 1° très grande solubilité de l'acide sulfosalicylique dans l'eau froide, tandis que l'acide salicylique est très peu soluble; 2° coloration rouge violacée par le perchlorure de fer, réaction très sensible, empêchée par l'acide chlorhydrique ou par l'ammoniaque; 3° coloration vert émeraude par addition de sulfate de cuivre à un sulfosalicylate ; 4° présence du soufre ; 5° en ajoutant une solution d'azotate de bismuth dans la glycérine à une solution d'acide sulfosalicylique ou de sulfosalicylate alcalin, il ne se forme pas de précipité. Parmi ces réactions, seule celle du perchlorure de fer est très sensible et caractéristique.

J'ai observé que la teinte donnée par le perchlorure de fer, ajouté à un sulfosalicylate pur, est rouge vin de bordeaux. Cette teinte devient violacée lorsqu'il y a des traces d'acide salicylique; elle n'est pas détruite par HCl à 2 0/00 ; elle ne passe ni dans le chloroforme, ni dans l'éther, ni dans le benzène. En ajoutant goutte à goutte du perchlorure de fer très dilué à une solution renfermant un mélange d'acides salicylique et sulfosalicylique, on voit apparaître tout d'abord la teinte rouge; puis la coloration vire peu à peu au violet. Mais, si le perchlorure de fer n'est pas très dilué, la teinte est violette.

A ces réactions, j'ai ajouté les suivantes :

L'eau bromée ne donne pas de précipité dans une solution d'acide sulfosalicylique, tandis qu'il s'en produit un avec l'acide salicylique.

En ajoutant du réactif de Mandelin à une solution, même très diluée, d'acide sulfosalicylique, il se produit une magnifique coloration bleu indigo. Cette réaction est très sensible. Avec l'acide salicylique, la teinte est vert olive, avec stries bleues.

La réaction que j'ai donnée pour l'acide salicylique (1), par l'azotite de sodium dans une solution sulfurique contenant de l'acide salicylique, est négative avec l'acide sulfosalicylique; par conséquent, cette réaction correspond à la formation d'un dérivé nitrosé en para.

Au contraire, la réaction, donnée par M. Jorissen pour l'acide salicylique, est positive avec l'acide sulfosalicylique : à une solution contenant de l'acide salicylique, on ajoute 4 à 5 gouttes

(1) *Bull. Soc. Chim.*, p. 417; 1912.

d'acide acétique, 4 à 5 gouttes d'azotite de sodium à 10 0/0 et 1 goutte de sulfate de cuivre à 10 0/0 ; en chauffant au bain-marie bouillant, il se développe lentement une coloration rouge. Cette réaction, très sensible, commune à l'acide salicylique, correspond à la formation d'un dérivé nitrosé en méta, en 5, ou en 6.

L'acide sulfurique formolé, chauffé avec un peu d'acide sulfosalicylique, se colore en rouge, puis en rouge brun, enfin en brun. Avec l'acide salicylique, on obtient la même réaction.

En ajoutant à une solution d'acide sulfosalicylique, quelques gouttes d'une solution de chlorure de chaux, il ne se produit d'abord aucun changement; mais, en continuant à ajouter du chlorure de chaux, le liquide se colore peu à peu en brun, avec dégagement de chlore. Avec l'acide salicylique, on n'observe pas de coloration.

La belle réaction donnée par M. Denigès pour l'acide salicylique, avec le réactif méthylglyoxal, est négative avec l'acide sulfosalicylique chimiquement pur. Cela prouve que la réaction de M. Denigès intéresse, dans l'acide salicylique, l'hydrogène en position para. D'autre part, les variations de la sensibilité de la réaction de M. Denigès s'expliquent par la transformation d'une partie de l'acide salicylique en acide sulfosalicylique.

En chauffant doucement du réactif de Millon avec une trace d'acide sulfosalicylique, il se produit une coloration rose, devenant peu à peu rouge fuchsine. Dans les mêmes conditions, l'acide salicylique donne une coloration orangée rougeâtre.

Par l'action de la chaleur sur un mélange d'acide sulfosalicylique, d'alcool méthylique et d'acide sulfurique, il se dégage une odeur aromatique suave, bien différente de celle du salicylate de méthyle.

Le réactif de Schlagdenhaufen donne à froid avec l'acide sulfosalicylique une coloration jaune qui se développe peu à peu. En chauffant, la teinte devient orangée, puis, il se fait un précipité rouge de sélénium avec dégagement d'hydrogène sélénié; à une température plus élevée, il se produit un précipité noir. Cette réaction est commune à l'acide salicylique.

En faisant bouillir une solution, même très étendue, d'acide sulfosalicylique, avec un peu de persulfate d'ammonium, on voit se former un précipité brun ou noir, qui vient surnager la mousse et se dépose le long des parois du tube. En continuant l'ébullition et l'addition de persulfate, le précipité disparait peu à peu, en même temps que l'oxygène dégagé renferme de l'ozone.

L'acétate neutre de plomb ne donne pas de précipité avec les

solutions d'acide sulfosalicylique ou de sulfosalicylates neutres. En ajoutant de l'ammoniaque, la précipitation est partielle; si l'on filtre et verse du sous-acétate de plomb, on obtient un abondant précipité.

Le bichromate de potassium en présence de l'acide sulfurique est réduit à chaud par l'acide sulfosalicylique, ainsi que par l'acide salicylique.

Une trace d'acide sulfosalicylique, mise sur la lame porte-objet, est dissoute dans une 1 goutte d'alcool absolu; on étale le liquide et laisse évaporer. La préparation est remplie de longs prismes paraissant monocliniques, généralement irradiés autour d'un centre, rarement isolés.

N° 67. — Action de la quinone et de la quinone sulfonique sur l'argent divisé en présence des sels haloïdes alcalins; par M. A. SEYEWETZ.

(27.3.1912)

J'ai reconnu que la benzoquinone et son dérivé sulfonique en solution aqueuse réagissent sur l'argent divisé en présence des sels haloïdes alcalins pour donner naissance soit aux sels haloïdes d'argent normaux, soit à des sels oxyhalogénés nouveaux.

A. — *Quinone et quinone sulfonique en présence de bromure alcalin.*

L'action de la quinone et de la quinone sulfonique sur l'argent en présence de bromures alcalins est la plus intéressante, car elle conduit à l'obtention d'une nouvelle combinaison haloïde d'argent dont la composition répond à celle d'un oxybromure.

a) Action de la quinone. — J'obtiens ce nouveau composé en traitant à froid de l'argent très divisé (obtenu par exemple par l'action du formol sur le nitrate d'argent ammoniacal) par une solution saturée de benzoquinone (solution à 5 0/0) additionnée d'un excès de bromure de potassium (1) (environ 5 fois le poids de la quinone). La réaction est assez rapide, l'argent brunit, se divise de plus en plus et l'odeur piquante de la quinone disparait peu à peu.

Lorsque cette odeur a complètement disparu, on décante la solution brune qui surnage et on la remplace par une nouvelle

(1) J'ai constaté que la quinone est sans action sur le bromure d'argent seul ou additionné de bromure de potassium.

solution de quinone et de bromure de potassium de même teneur que la première. On décante ce mélange et on le renouvelle tant que l'odeur de quinone disparaît. Quand cette odeur persiste, la réaction est terminée.

On lave alors par décantation le précipité très fin de couleur brun rougeâtre qui s'est ainsi formé, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit complètement incolore, puis on essore ce précipité et on le sèche.

Malgré une action prolongée et renouvelée de la quinone, ce composé renferme toujours une certaine quantité d'argent non transformé. En outre, il contient une petite quantité d'une substance en aiguilles brunes insolubles dans l'eau qui provient de l'action sur la quinone, de l'eau et de l'alcali formé dans la décomposition du bromure de potassium par la quinone.

Purification. — Cette substance peut être purifiée par cristallisation dans une solution bouillante d'ammoniaque à 21° B. Par filtration on sépare l'argent non transformé, mais dans cette première purification la solution ammoniacale entraîne toujours une petite quantité d'argent à l'état colloïdal qui passe à travers le filtre et rend la solution dichroïque (brunâtre par transparence, verdâtre par réflexion). Par refroidissement de cette solution ammoniacale bouillante, ainsi que par évaporation lente, il se dépose des paillettes cristallines très brillantes, incolores, transparentes, douées d'un éclat métallique rappelant celui de l'iode. On purifie plus complètement le produit par une deuxième cristallisation dans l'ammoniaque bouillante. L'ammoniaque est alors colorée en brun clair mais sans dichroïsme. Les lamelles qui se déposent, formées à l'abri de la lumière, sont incolores et donnent une solution ammoniacale incolore.

Analyse. — L'analyse qualitative de ces cristaux montre qu'ils renferment de l'argent, du brome et de l'oxygène.

L'analyse quantitative conduit aux résultats suivants (1) :

	Trouvé.	Calculé pour AgBr.	Calculé pour (AgBr)²O.
Argent 0/0.....	56.55-56.6 -56.7	57.17	56.75
Brome 0/0.....	42.07-42-1 -42.15	42.53	42.05
Oxygène 0/0.....	1.25- 1.25- 1.2	»	1.2

(1) L'argent a été dosé par réduction au rouge dans un courant d'hydrogène et le brome par précipitation à l'état de bromure d'argent après avoir réduit l'oxybromure par le zinc et l'acide sulfurique. Enfin l'oxygène a été déduit de la perte de poids par calcination au rouge.

Ces analyses portant sur des produits provenant d'opérations différentes montrent que ce composé est parfaitement défini et peut être considéré comme un oxybromure d'argent répondant à la formule :

$$Ag^5Br^7 + Ag^2O$$

La réaction qui lui donne naissance peut être représentée par l'équation suivante :

$$7KBr + 7Ag + 4{,}5\left(C^6H^4\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right) + H^2O$$

$$= Ag^5Br^7, Ag^2O + 3{,}5\left(C^6H^4\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right) + C^6H^4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Propriétés. — L'oxybromure d'argent brut est une poudre amorphe brun rougeâtre. Cristallisé dans l'ammoniaque, il forme des paillettes transparentes incolores à reflets métalliques ressemblant à de l'iode, qui se colorent en brun clair à la lumière.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'ammoniaque à froid, plus soluble à l'ébullition (solubilité environ 1 0/0). Sa solubilité dans l'ammoniaque est moins grande que celle du bromure d'argent. Il est soluble dans l'hyposulfite de soude et insoluble dans l'acide nitrique. Il se réduit sans fondre à chaud dans un courant d'hydrogène, en donnant de l'argent métallique divisé, tandis que si l'on traite le bromure d'argent dans les mêmes conditions, il fond pendant la réduction et l'argent réduit s'agglomère. Par calcination au rouge, l'oxybromure donne du bromure d'argent. Le chlore le transforme au rouge sombre en chlorure d'argent.

L'iodure de potassium en excès donne naissance à un produit amorphe de couleur plus claire que l'oxybromure dont l'analyse conduit à une composition identique à celle de l'oxybromure, l'iode remplaçant le brome.

b) Action de la quinone sulfonique. — La quinone sulfonique (sel de sodium) réagit sur l'argent divisé en présence du bromure de potassium plus rapidement encore que la quinone non sulfonée. On emploie une solution à 1 0/0 de quinone-sulfonate de sodium additionnée de 2 0/0 de bromure de potassium. La quinone sulfonique étant inodore, on ne peut pas suivre sa disparition comme pour la quinone ordinaire en se basant sur l'absence d'odeur piquante de la solution. On suit la marche de la réaction en dosant la quantité de quinone sulfonique renfermée dans la solution au moyen de l'iode et de l'hyposulfite et en titrant comparativement

une solution aqueuse de quinone-sulfonate de même teneur initiale, pour tenir compte de la décomposition produite par l'eau seule. L'argent brunit notablement moins qu'avec la quinone seule et, lorsque la quinone sulfonique ne réagit plus sur lui, on lave le dépôt par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage soient complètement incolores. Le dépôt est alors recueilli et séché. Traité par l'acide nitrique à chaud, une petite quantité d'argent se dissout et il reste un produit jaune verdâtre qui a été identifié avec le bromure d'argent par ses propriétés et par son analyse. La cristallisation dans l'ammoniaque bouillante donne aussi un composé cristallin jaune verdâtre qui, à l'analyse, répond à la composition du bromure et non à celle d'un oxybromure d'argent.

B. — *Action de la quinone et de la quinone sulfonique en présence de chlorures alcalins.*

Si dans les réactions précédentes, on remplace le bromure de potassium par le chlorure, l'attaque de l'argent par la quinone est beaucoup plus lente qu'en présence du bromure. Même après un contact très prolongé de la quinone, on retrouve dans le produit de la réaction une quantité importante d'argent non transformé (qu'on sépare par dissolution dans l'acide nitrique) et une faible quantité de chlorure d'argent mélangé à un produit brun insoluble dans l'eau qui se forme aussi en l'absence d'argent par l'action du chlorure de potassium sur une solution aqueuse de quinone.

Le chlorure d'argent a été identifié par l'analyse, après purification par cristallisation dans l'ammoniaque. Dans aucun cas, on n'a pu déceler la présence d'un oxychlorure analogue à l'oxybromure formé en présence de bromure alcalin. Avec la quinone sulfonique, l'attaque de l'argent est plus rapide et plus complète qu'avec la quinone ordinaire. Le produit de la réaction est formé exclusivement de chlorure d'argent et d'argent non transformé.

C. — *Action de la quinone et de la quinone sulfonique en présence d'iodures alcalins.*

Nous avons reconnu que la quinone ainsi que la quinone sulfonique, en présence d'iodure de potassium, ne transforment pas l'argent divisé en oxyiodure, mais en iodure d'argent. Le produit brut de la réaction comme celui qu'on obtient en présence de bromure de potassium renferme toujours une proportion notable d'argent non transformé qu'on peut facilement éliminer par disso-

lution dans l'acide nitrique. Il reste alors l'iodure d'argent que nous avons identifié par ses propriétés et par sa composition.

Si l'oxyiodure d'argent ne se forme pas ainsi directement, nous avons vu plus haut qu'on peut l'obtenir indirectement par l'action de l'iodure de potassium sur l'oxybromure d'argent.

N° 68. — Adsorption des matières colorantes par les ocres ; par A. BOUCHONNET.

(23.3.1912)

Dans l'industrie, on a déjà cherché à colorer les ocres par simple mélange : on les additionne surtout de couleurs d'aniline, mais la matière colorante incorporée sous cette forme est généralement peu solide et les nuances produites, d'abord belles et vives, s'effacent lentement sous l'action de la lumière. On remonte quelquefois la couleur de certaines ocres naturelles, d'un ton trop terne, en ajoutant une faible quantité de jaune ou de rouge d'aniline.

Pour me guider, au cours de ce travail, dans le choix des colorants, j'ai d'abord fait des essais comparatifs en tenant compte des recherches déjà publiées sur l'adsorption par diverses substances, telles que le charbon, le kaolin, l'argile, le sable, l'amiante (Justin-Mueller (1), Pelet-Jolivet et Wild (2), L. Vignon (3)).

Les matières colorantes expérimentées sont les suivantes :

Matières colorantes *nitrées* : Jaune naphtol S.
— *azoïques* : Orangé II, noir diamine BH, écarlate double brillant G, brun acide, rouge de Saint-Denis.
— *dérivées du di- et du triphénylméthanes* : vert malachite, fuchsine, violet cristallisé, parafuchsine, bleu de nuit, violet au chrome, vert diamant G.
— *pyronique* : Éosine.
— *dérivées de la quinone-imide* : Thiazinique : bleu de méthylène ; safranique : safranine G.
— *dérivées de l'indigotine* : Carmin d'indigo.

Conditions d'adsorption. — Les ocres adsorbent, bien entendu,

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 5, p. 474 ; 1909.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 7, p. 781 ; 1910. — *Rev. mat. col.*, t. 14, p. 251, septembre 1910.
(3) *Bull. Soc. chim.*, (4), t. 3, p. 1090 ; 1908.

les matières colorantes d'autant plus facilement qu'elles ont été amenées à un plus grand état de division.

Les conditions d'adsorption varient non seulement avec le degré de finesse de la substance, mais avec sa composition, avec la durée de contact de l'ocre dans la solution colorée, avec la température et avec la concentration du bain. Il y a donc lieu de tenir compte de tous ces facteurs. Pour avoir des résultats comparables, tous les essais d'une même série devront être exécutés dans les mêmes conditions de durée, de volume du bain et de température.

La forme sous laquelle se fait le mieux l'adsorption consiste à procéder de la façon suivante. On dilue dans 500 gr. d'eau 20 gr. d'ocre ; d'autre part, on verse sur cette ocre en suspension une solution de matière colorante à 1/1000 jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'adsorption, ce que l'on constate par l'auréole légèrement colorée que donne une goutte de la solution surnageante sur du papier filtre. Cette manière d'opérer permet en même temps de doser la quantité de matière colorante adsorbée. Il y a plusieurs précautions à prendre, en particulier pour les ocres impalpables, telles que les ocres « Lefranc » dont je me suis servi. Ainsi, il est bon d'agiter souvent la substance au début pour que l'adsorption se fasse régulièrement. D'autre part, on doit laisser reposer le mélange pendant plusieurs heures avant de prélever une goutte de la solution surnageante, qui contient toujours des particules d'ocre en suspension. Pour les ocres impalpables, firme Lefranc, 4 à 5 heures au moins sont nécessaires. Il en résulte qu'il est assez difficile de saisir exactement le moment où cesse l'adsorption ; en outre, ces opérations sont longues. Néanmoins, comme les ocres de la même origine et du même type ont des coefficients d'adsorption relativement voisins, les essais en sont simplifiés.

La méthode la plus rapide consiste à verser d'abord une quantité de colorant voisine de celle qu'on suppose nécessaire (ce premier résultat approché s'obtiendra à la suite d'essais préliminaires) ; on laisse reposer 4 heures en agitant fréquemment pendant la première heure, puis on ajoute avec une burette graduée une nouvelle quantité de matière colorante jusqu'à ce que la liqueur tenant l'ocre reste colorée. Il est bon de faire successivement trois essais avec le même échantillon et d'ajouter par petites quantités de la solution colorée : de cette façon, si on dépasse le terme de coloration pour l'un des essais, on peut faire la correction avec l'un des autres.

Pour que l'ocre adsorbe une quantité de matière colorante voi-

sine du maximum, il faut laisser les matières en contact au moins pendant 24 heures, on constatera qu'on n'a pas dépassé la limite de l'adsorption en regardant la liqueur par transparence, celle-ci sera incolore.

Cette méthode donne des chiffres suffisamment rigoureux surtout pour les ocres commerciales J C L S et J F L S. Si l'on a affaire à des ocres impalpables, genre Lefranc I S, ou des terres d'une très grande ténuité, il vaut mieux contrôler les résultats en opérant comme il suit : Dans une des expériences précédentes, on dépasse légèrement le terme d'adsorption ; on décante 200 cc. environ du liquide et on l'abandonne au repos pour laisser déposer les particules d'ocre en suspension ; on prélève un volume déterminé (70 cc. environ) que l'on filtre et recueille dans une capsule tarée. Comme le filtre retient un peu de matière colorante, on le lave avec l'alcool pour entraîner la coloration. On évapore au bain-marie et on pèse. Par différence, on a le poids de colorant contenu dans les 70 cc. prélevés. Par le calcul, on trouve la teneur 0/0 de colorant retenu par l'ocre. On peut encore effectuer ce dosage par comparaison colorimétrique.

Remarquons que la méthode employée par L. Vignon (*Rev. mat. colorantes*, p. 251, septembre 1910) pour étudier l'adsorption par le sable et l'amiante ne convient nullement aux ocres. Cet auteur se sert en effet d'un tube vertical effilé à une extrémité, dans lequel il place un poids connu de substance ; il verse sur cette substance une solution aqueuse de matière colorante jusqu'à ce que la liqueur recueillie au bas du tube commence à se colorer assez nettement pour permettre le dosage par comparaison colorimétrique avec la solution initiale.

Cette expérience donne de mauvais résultats avec les ocres qui s'agglomèrent, se tassent et empêchent la solution de traverser le tube.

Choix des ocres. — J'ai étudié parallèlement :

1° Des ocres du type commercial J C L S et J F L S (A) ;

2° Des ocres impalpables du type I S : Ocres de Lefranc et Cie (B) ;

3° Des ocres lévigées et classées au moyen de l'appareil de Nobel, comme je l'ai indiqué dans une note précédente (*Bull. Soc. chim.* (C) (4), t. 9, p. 345 ; 1911).

Non seulement, l'adsorption varie avec le degré de finesse, mais encore avec la composition et l'origine. Aussi, pour tirer des conclusions de mes expériences, j'ai dû opérer sur des terres préalablement analysées.

Le tableau ci-dessous donne la composition des ocres étudiées.

Analyses.

COMPOSITION.	OCRES.			
	Ocre d'Auxerre Dellestre et Petit.	Terre de Sienne I S Lefranc et Cie.	Ocre transparente I S Lefranc et Cie.	Ocre du Nivernais (Argenoux) Dupuis et Texier
Fe^2O^3.....	25.09	59.72	57.25	18.72
Al^2O^3.....	15 29	9.23	9.15	19.80
SiO^2.....	44.76	12.30	16.20	50.80
CaO.....	0.53	0.55	0.55	0.50
H^2O.....	9.28	10.11	9.81	9.33

Pour les analyses des ocres nos 1 et 2 (A); nos 1 et 2 (B) ; 1 et 2 (C) citées dans le cours de cette étude, voir les résultats publiés dans le *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 346; 1911.

A. — *Ocres du type commercial JCLS et JFLS.*

Mes expériences ont porté sur 4 échantillons :

1° Ocre de Vaucluse, firme Jacque et Sauce JCLS;

2° Ocre de Bourgogne, firme Jacque et Sauce JFLS ;

3° Ocre rouge de l'Oise, firme Société des ocres de l'Oise RSL;

4° Ocre de Bourgogne (Auxerre) firme Dellestre et Petit JCLS.

L'adsorption varie suivant les matières colorantes en présence. Tandis qu'avec le bleu de méthylène, le vert malachite, le vert diamant G, le violet cristallisé, le violet au chrome, la safranine G, la matière colorante fixée par 100 gr. d'ocre oscille entre 0gr,8 et 1gr,92 ; avec d'autres colorants tels que le jaune naphtol, l'orangé II, le noir diamine BH, le bleu diamine, l'écarlate double brillant, le brun acide, le rouge Saint-Denis, l'éosine, le carmin d'indigo, le poids de couleur adsorbée est compris entre 0gr,1 et 0gr,67 et, dans ce cas, la couleur de l'ocre est à peine altérée.

B. — *Ocres impalpables du type IS : ocres Lefranc et Cie.*

Mes essais ont porté sur les variétés suivantes :

1° Ocre jaune IS ;

2° Ocre de Ru IS;

3° Ocre transparente IS ;

4° Terre de Sienne IS.

Dans ces quatre échantillons, le pouvoir d'adsorption croît du

premier au quatrième. Il est assez voisin pour l'ocre transparente et la terre de Sienne. Aussi, pour ces deux dernières terres, j'ai procédé à des mesures exactes avec tous les colorants en employant la méthode que j'ai décrite p. 456. Il y a lieu de remarquer qu'avec certaines matières colorantes, le pouvoir adsorbant est très grand et les ocres ainsi modifiées sont susceptibles de nombreuses applications.

Jaune naphtol S. Orangé II. — Avec le jaune naphtol S, l'adsorption est de $1^{gr},41$ pour 100 gr. d'ocre transparente (n° 3) à la température ordinaire et de $1^{gr},93$ pour la terre de Sienne (n° 4) ; les nuances ne diffèrent guère de la coloration primitive.

L'orangé II est adsorbé dans la proportion de $1^{gr},17$ pour l'ocre n° 3 et de $1^{gr},65$ pour l'ocre n° 4.

Noir diamine B H. — Avec ce colorant, l'ocre n° 3 adsorbe $1^{gr},17$ et l'ocre n° 4 $1^{gr},47$. Avec l'ocre n° 3, la nuance obtenue est *jaune havane clair* ; avec l'ocre n° 4 *brun havane foncé*.

Sous l'action des acides étendus, la nuance n'est pas altérée. Les alcalis détruisent le colorant, la liqueur surnageante est violette.

Chauffées vers 400°, les ocres teintes « noir diamine » donnent une nuance rouge brun, plus foncée que les terres naturelles portées à la même température et d'une plus grande vivacité de ton.

Bleu diamine 3 R. — Le pouvoir colorant est très faible ; l'adsorption est de $0^{gr},97$ pour la terre de Sienne et de $0^{gr},93$ pour l'ocre dite « transparente ».

Ecarlate double brillant G. Rouge de Saint-Denis. — Ces matières colorantes ne donnent pas de résultat intéressant. L'écarlate est adsorbé dans la proportion de $1^{gr},02$ pour l'ocre n° 3 et $1^{gr},22$ pour l'ocre n° 4.

Avec le rouge Saint-Denis, l'adsorption est de $1^{gr},32$ pour l'ocre n° 3. et $1^{gr},33$ pour l'ocre n° 4. Pour l'ocre n° 3, la teinte est *chamois clair* avec l'écarlate double brillant G et le rouge de Saint-Denis. Pour l'ocre n° 4, la teinte est devenue *chamois foncé*.

Les acides étendus n'ont pas d'action sur ces terres, mais les alcalis dissolvent partiellement la matière colorante, en rouge sang avec l'écarlate double brillant ; en orangé avec le rouge Saint-Denis ; avec ce dernier colorant l'action est faible.

Vert malachite. — Les ocres ont un grand pouvoir adsorbant pour le vert malachite ; c'est ainsi que l'ocre n° 3 en retient $3^{gr},07$ et l'ocre n° 4, $3^{gr},01$.

Les nuances obtenues sont d'un beau vert foncé. Il est inutile de pousser l'adsorption à son maximum pour avoir des teintes vertes

ntenses et d'un bel effet ; on peut ainsi obtenir des nuances variables.

On peut encore mélanger les ocres « malachite » à leur maximum l'adsorption avec des ocres naturelles, ou avec du blanc, ou avec l'autres ocres teintes par adsorption : on augmentera de cette façon la gamme des nuances.

SO^4H^2 ne modifie pas ou peu la nuance des ocres « malachite » ; la liqueur devient jaune brunâtre. Les alcalis détruisent complètement le colorant.

Chauffées entre 300° et 400°, ces ocres prennent l'aspect de la « terre d'ombre brûlée » ; le passage de la couleur verte à la nuance « terre d'ombre » se fait brusquement et sans transition.

Fuchsine. Parafuchsine. — La fuchsine et la parafuchsine donnent de belles teintes *rouge de Venise* et *rouge de Perse*, d'un grand pouvoir colorant, ainsi qu'on le constate en mélangeant les terres avec du blanc.

Amenée à son maximum d'adsorption, l'ocre n° 3 retient $2^{gr},10$ de fuchsine et $1^{gr},92$ de parafuchsine ; la terre de Sienne contient $2^{gr},16$ de fuchsine et $1^{gr},95$ de parafuchsine.

On peut allonger la gamme des nuances en procédant comme il a été expliqué précédemment.

Sous l'action des acides, l'ocre passe au *rouge brique*, puis au marron ; les alcalis enlèvent une partie de la matière colorante et la substance devient *havane clair*.

Chauffées entre 300° et 400°, les ocres « fuchsine et parafuchsine » prennent une belle nuance marron.

Violet cristallisé. — Les ocres ont aussi une grande affinité pour le violet cristallisé : l'ocre transparente retient $4^{gr},10$ et la terre de Sienne $3^{gr},082$ de cette matière colorante.

Les ocres ainsi teintes sont violet très foncé. La nuance sera bien entendu plus claire et aussi d'un meilleur ton, si l'on ne pousse pas l'adsorption à son maximum.

Chauffées, ces terres deviennent *marron foncé*. D'une façon générale, dans les ocres teintes par adsorption, la matière colorante est détruite au-dessus de 300° et la teinte finale est d'autant plus sombre que la terre primitive était plus foncée et que la quantité de colorant adsorbée est plus grande.

Les acides font passer les ocres teintes « violet crist. » au *vert romain* ; les alcalis leur donnent une couleur *bois*.

Bleu de nuit. — Les ocres teintes avec le bleu de nuit donnent

Adsorption des matières colorantes par les ocres.

MATIÈRES COLORANTES.			Ocre transparente I S Lefranc et Cie.		Terre de Sienne I S Lefranc et Cie.	
Nom commercial.	Nom scientifique.	Firme.	Pourcentage de couleur adsorbée pour 20 gr. d'ocre.	Poids de couleur adsorbée par 100 gr. d'ocre.	Pourcentage de couleur adsorbée pour 20 gr. d'ocre.	Poids de couleur adsorbée par 100 gr. d'ocre.
			cc.	gr.	cc.	gr.
Jaune naphtol S.....	Dinitro-α-naphtol.	A. Poirrier et d'Alsace.	282	1,41	386	1,93
Orangé II.....	β-Naphtolazobenzène-sulfonate de sodium.	A. Poirrier et d'Alsace.	234	1,17	330	1,65
Noir diamine B H.....	Diphényldiazoamidonaphtol-1.8-disulfonate de sodium-3.6, amidonaphtol-2.8 monosulfonate de sodium-6.	Manufre lyonnaise des matières colorantes.	234	1,17	294	1,47
Ecarlate double brillant G.	Parasulfobenzène-azobenzène-azo-β-naphtol (sel de sodium).	Actien Gesellschaft f. Anilin Fabrikation-Berlin.	204	1,02	244	1,22
Rouge de Saint-Denis....	Méta-azoxyditolylebisazo-α-naphtol-α-sulfonate de sodium.	A. Poirrier et d'Alsace.	264	1,32	266	1,33
Bleu diamine 3 B.....	Orthoditolylebisazoamidonaphtol-1.8-disulfonate de sodium-3.6, amidonaphtol-1.8, disulfonate de sodium-3.6.	Manufre lyonnaise des matières colorantes.	186	0,93	194	0,97

Violet cristallisé.....	[illegible] carbinol (chlorhydrine).	et d'Alsace.				
Parafuchsine.....	Triparamidotriphénylcarbinol (chlorhydrine).	Farbwerke von Meister Lucius et Brüning.	381	1,02	310	1,05
Bleu de nuit.....	Tétréthyldiparamidodiphénylbenzyl-α-amidonaphtylcarbinol sulfonate de sodium.	Badische Anilin et Soda-fabrik.	721	3,62	712	3,71
Vert diamant G.....	Sulfate de tétréthyledipara amidotriphénylcarbinol.	A. Poirrier et d'Alsace.	611	3,07	610	3,05
Bleu de méthylène.....	Chlorhydrate de tétraméthylparamidobenzothiazine.	A. Poirrier et d'Alsace.	760	3,80	676	3,38
Safranine G.....	Chlorhydrate de tolusafranine.	Manuf^re lyonnaise des matières colorantes.	846	4,23	854	4,27
Brun acide.....						
Rhodamine B.....						
Eosine.....						
Ponceau crist.....						
Carmin d'indigo.....	Adsorption faible ou nulle.					
Jaune de quinoléine.....						
Violet à l'acide 6 B.....						
Bleu soluble 2 R S.						
Bleu alcalin 4 R.....						

une gamme très riche de tons. Ici, la nuance dépend à la fois de la nature de l'ocre et de la quantité de colorant adsorbée : avec les ocres n° 1 et 2, la teinte passe rapidement du vert au bleu ; avec l'ocre n° 3, dite *transparente*, la substance reste très voisine du maximum, la nuance vire au « bleu de nuit » ; l'ocre n° 4 se colore immédiatement en gris bleu foncé.

La quantité de matière colorante adsorbée est de 3gr,62 pour l'ocre n° 3 et 3gr,71 pour l'ocre n° 4 :

SO^4H^2 fait passer ces ocres au vert romain foncé ; les alcalis au brun noirâtre.

Violet au chrome. — Comme pour le violet cristallisé, les ocres adsorbent une grande quantité de violet au chrome.

Les nuances produites varient sensiblement suivant le poids de colorant retenu. A son maximum d'adsorption, la substance est rouge brique.

Vert diamant G. — Le vert diamant G, qui est très employé dans l'industrie pour colorer la serpentine, donne avec les ocres des tons plus beaux et plus agréables à l'œil que le vert malachite.

Les ocres ont encore pour cette matière colorante un grand pouvoir adsorbant : 3gr,07 pour l'ocre transparente et 3gr,05 pour la terre de Sienne. Avec l'ocre n° 3, on obtient un *vert irlandais* clair ; avec l'ocre n° 4, un vert irlandais foncé.

Les acides font passer les ocres « vert diamant » au vert jaunâtre ; les alcalis donnent un ton de bois ou havane clair.

Bleu de méthylène. — Les quantités de bleu de méthylène retenues par les ocres sont un peu supérieures à celles du bleu de nuit et du vert diamant G : 3gr,80 pour l'ocre *transparente* et 3gr,38 pour la terre de Sienne.

Les premières portions de bleu de méthylène donnent une nuance vert clair ; finalement, l'ocre devient vert sombre.

Avec les acides, ces ocres prennent une couleur *vert russe* ; les alcalis donnent des tons *gris noirâtres*.

Safranine. — La safranine est un des colorants le plus facilement adsorbé par les ocres. Les résultats obtenus sont : 4gr.23 pour l'ocre transparente et 4gr,27 pour la terre de Sienne. L'ocre n° 3 donne une teinte *corail* ; l'ocre n° 4, *rouge de Venise*.

Les acides communiquent aux ocres « safranine » des teintes *brun acajou* et la liqueur devient violette ; les alcalis, des nuances *marron* ; la liqueur surnageante est rose.

Brun acide. Bleu alcalin 4 R. *Rhodamines* B et G. *Violet à l'acide* 6 B. *Vert naphtol* B. *Violet lanacyl* B. *Bleu soluble* 2 R S.

osine. Vert diamine B. *Carmin d'indigo. Ponceau crist. Jaune e quinoléine.* Avec toutes ces matières colorantes, l'adsorption st très faible ou nulle.

Le tableau précédent donne le pouvoir adsorbant des ocres n°s 3 et 4 (B) pour les matières colorantes citées précédemment.

C. — *Ocres lévigées et classées au moyen de l'appareil de Nobel.*

J'ai traité les terres brutes ci-dessous :

1° Ocre de l'île d'Elbe, firme Dr Krantz ;

2° Ocre de Bilbao (Espagne), firme Dr Krantz ;

3° Ocre du Nivernais (Argenoux), firme Dupuis et Texier.

Ces ocres ont été lévigées et classées au moyen de l'appareil de Nobel, avec un courant d'eau de vitesse déterminée ; à la suite de l'appareil de Nobel se trouvait une cuve avec trop plein ; le tube d'arrivée d'eau plongeait au fond de cette cuve. Les terres déposées dans les trois derniers vases et dans la cuve finale ont été recueillies séparément. J'ai soumis à l'adsorption la terre brute et les terres classées comme je viens de l'indiquer. Les essais ont été répétés avec 3 matières colorantes : bleu de nuit, fuchsine, vert malachite, dans les conditions décrites précédemment p.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

I. — *Ocre de l'île d'Elbe.*

Matières colorantes.	Poids de colorant adsorbé par 100 gr. d'ocre.				
	Terre brute.	1er dépôt.	2e dépôt.	3e dépôt.	4e dépôt.
Bleu de nuit.....	0.89	1.43	1.98	2.60	2.74
Fuchsine.....	0.39	0.58	0.89	1.28	1.37
Vert malachite.....	0.71	1.12	1.41	1.82	2.01

II. — *Ocre de Bilbao* (Espagne).

Matières colorantes.	Poids de colorant adsorbé par 100 gr. d'ocre.				
	Terre brute.	1er dépôt.	2e dépôt.	3e dépôt.	4e dépôt.
Bleu de nuit	0.71	1.14	1.14	1.84	1.98
Fuchsine.....	0.28	0.60	0.82	1.01	1.09
Vert malachite.....	0.63	0.96	1.28	1.64	1.76

III. — *Ocre du Nivernais* (Gisement, Argenoux).

Matières colorantes.	Poids de colorant adsorbé par 100 gr. d'ocre.				
	Terre brute.	1er dépôt.	2e dépôt.	3e dépôt.	4e dépôt.
Bleu de nuit.....	1.51	2.01	2.65	3.02	3.31
Fuchsine.....	0.49	0.78	1.34	1.70	1.86
Vert malachite.....	0.75	1.30	1.68	2.09	2.21

Comme il fallait s'y attendre, le pouvoir adsorbant de l'ocre croît au fur et à mesure que la substance devient plus impalpable.

Les nuances obtenues avec l'ocre de Bilbao se rapprochent de celles qui ont été produites avec la terre de Sienne Lefranc; celles de l'île d'Elbe et du Nivernais rappellent les teintes décrites pour l'ocre transparente Lefranc.

Influence de la composition chimique des ocres sur leur pouvoir adsorbant. — De l'étude précédente, il ressort que, pour les ocres des séries A et B, le pouvoir adsorbant varie dans la plupart des cas, proportionnellement à la teneur en fer et alumine. Le fait n'est cependant pas général, car certaines terres, comme l'ocre du Nivernais (série C) — riche en silice (51 0/0) et pauvre en fer (19 0/0) — ont un pouvoir adsorbant beaucoup supérieur à celui des ocres d'une égale ténuité et contenant un poids supérieur de fer et d'alumine. Il faut donc en conclure que l'état physique moléculaire et l'origine de la matière jouent également un grand rôle dans les phénomènes d'adsorption.

(Institut de Chimie appliquée).

N° 69. — Recherches sur l'hydrolyse comparée du saccharose par divers acides en présence de la sucrase d'Aspergillus Niger; par M. Gabriel BERTRAND, M. et Mme ROSENBLATT.

(1.4.1912)

Toutes les expériences que nous avons publiées récemment sur l'hydrolyse comparée du saccharose par divers acides en présence de la sucrase ont été faites avec une préparation retirée de la levure (1). Or, il était possible que la partie du système diastasique qui, dans la théorie émise par l'un de nous, représente la complémentaire activante eût des caractères un peu différents

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), **11**, p. 176; 1912

selon son origine et se comportât, dès lors, d'une manière non identique avec la série des acides.

Afin de voir quelle part de vérité était contenue dans cette hypothèse et, au besoin, en tenir compte, nous avons, à la suite de nos recherches sur la sucrase de levure, examiné comparativement la sucrase d'*Aspergillus niger*.

Ces nouvelles recherches ont été conduites exactement de la même manière que les précédentes, sauf, bien entendu, en ce qui concerne la préparation de la sucrase.

Nous sommes parvenus à obtenir avec l'*Aspergillus* une solution diastasique d'activité sensiblement constante pendant toute la durée des recherches, non pas en utilisant, comme on le fait d'habitude, le liquide de plasmolyse du champignon frais, liquide assez difficile à conserver, mais en préparant d'abord une poudre mycélienne, puis en faisant macérer chaque fois un poids déterminé de cette poudre dans un certain volume d'eau.

Des conidies d'*Aspergillus* ont été largement ensemencées sur du milieu Raulin contenu dans des matras. Après trois jours, à la température de — 37°, les mycéliums bien développés commençaient à se recouvrir de conidies; on les a extraits des matras, lavés à deux reprises par immersion de quelques minutes dans l'eau distillée, pressés fortement à la main entre des feuilles de papier à filtre et mis à sécher dans le vide, sur l'acide sulfurique, à — 35°. Le lendemain, les mycéliums secs ont été réduits en poudre fine à l'aide d'un moulin à café [illegible] la poudre, aussitôt enfermée dans un flacon bien bouché, a été conservée à l'abri de la lumière.

Chaque matras de culture, du volume d'un litre et demi et renfermant 250 cc. de milieu Raulin, a [illegible] environ de poudre mycélienne.

Pour préparer la solution diastasique, on a trituré peu à peu 200 milligrammes de poudre avec [illegible] de toluène, transvasé le tout dans un flacon et laissé macérer dans l'étuve, à — 35°. Après vingt-quatre heures, durant lesquelles on a agité plusieurs fois, la solution a été versée sur un filtre à analyse. Elle a passé rapidement, [illegible] 5 cc. par expérience, quantité équivalant à [illegible] milligrammes de poudre mycélienne.

Cette quantité de solution diastasique [illegible] à 15 grammes de saccharose dissous dans [illegible] lisait environ 65 milligrammes en vingt-quatre heures à la température de — 28°, au début de nos recherches, et encore [illegible] grammes environ à la fin, après quatre mois et demi. La sucrase

contenue dans la poudre mycélienne qui servait, au fur et à mesure des besoins, à préparer la solution diastasique, était donc beaucoup plus stable que celle de la poudre de levure de nos expériences antérieures.

D'après les essais effectués sur une solution diastasique obtenue avec 500 milligr. de poudre au lieu de 200, un gramme de poudre d'*Aspergillus* donnait :

Substances solubles dans l'eau	$0^{gr},380$
Alcalinité de ces substances à l'hélianthine...	$0^{cc},30$ de SO^4H^2 normal
Alcalinité de ces substances à l'alizarine.....	$0^{cc},175$ de SO^4H^2 normal
Acidité de ces substances à la phtaléine	$0^{cc},10$ de NaOH normale
Cendres solubles dans l'eau.....	$0^{gr},036$
Alcalinité de ces cendres à l'hélianthine	$0^{cc},12$ de SO^4H^2 normal

Ainsi, comme la solution diastasique de levure étudiée dans notre précédent mémoire, celle d'*Aspergillus* avait une réaction alcaline à l'hélianthine et à l'alizarine sulfoconjuguée, acide à la phtaléine du phénol. Pour saturer au premier de ces réactifs colorants la légère alcalinité due aux substances solubles de 10 milligrammes de poudre mycélienne, quantité mise en usage dans chaque expérience, il fallait 3 cc. d'acide sulfurique supposé 1/1.000 normal, soit à peu près, comme on le verra plus loin, 3,5 0/0 de la proportion du même acide reconnue la plus favorable à l'hydrolyse diastasique. Il nous a paru superflu de tenir compte de cette petite correction dans les chiffres qui expriment nos résultats, le degré d'approximation auquel nous avons essayé d'atteindre étant de 10 0/0.

Nous rappelons que, dans chaque expérience, il y avait 15 gr. de saccharose dissous dans 85 cc. de liquide total : eau, acide et diastase, et que les concentrations en acides, données dans le tableau, se rapportent à ces 85 cc.

Le saccharose et les acides étaient les mêmes que dans les expériences avec la sucrase de levure.

Voici maintenant les résultats obtenus. Les acides essayés sont répartis par groupes, suivant leur basicité, et rangés, dans chaque groupe, par ordre d'activité décroissante. Les concentrations optima sont d'abord exprimées en molécules-grammes par litre puis rapportées, dans la troisième colonne, à celle de l'acide chlorhydrique, faite égale à 100. Enfin, pour faciliter les comparaisons, nous avons ajouté un extrait du tableau relatif aux expériences effectués avec la sucrase de la levure.

Noms des acides.	Concentrations optima avec la sucrase d'Aspergillus : trouvées.	Concentrations optima avec la sucrase d'Aspergillus : rapportées à HCl=100.	Concentrations optima avec la sucrase de levure : trouvées	Concentrations optima avec la sucrase de levure : rapportées à HCl=100	Activité catalytique des acides seuls (1).
Monobasiques.					
[illegible]	*m* 6.500	309,5	*m* 3.500	125	100
[illegible]oracétique	*m* 5.000	238	*m*/12.000	430	75,4
[illegible]sulfonique	*m* 4.500	214	*m* 13.000	465	104,4
[illegible]racétique	*m* 4.500	214	*m* 6.000	215	27,1
[illegible]drique	*m* 2.100	100	*m* 2.800	100	100
[illegible]hloracétique	*m* 900	42,8	*m*/2000	71,5	4,84
[illegible]que	*m* 450	21,4	*m* 400	14,3	1,53
[illegible]ue	*m* 50	2,38	*m* 300	10,7	0,40
[illegible]que	*m* 10	0,48	*m* 10	0,36	»
[illegible]rique	*m* 7	0,33	*m* 16	0,57	0,23
[illegible]que normal	*m* 7	0,33	*m* 12	0,43	»
[illegible]e	*m* 7	0,33	*m* 15	0,53	1,07
Bibasiques.					
[illegible]que	*m* 2.000	95,25	*m* 3.600	128,5	107,2
[illegible]e	*m* 480	22,85	*m* 500	17,9	37,14
[illegible]que	*m* 180	8,57	*m* 275	9,82	
Tribasiques.					
[illegible]orique	*m* 380	18,1	*m* 550	19,6	18,62
[illegible]	*m* 260	12,4	*m* 310	11,1	5,17
[illegible]	*m* 3	0,14	*m* 4	0,14	»
Sels acides.					
[illegible] monopotassique	*m* [illegible]	[illegible]	*m* [illegible]	[illegible]	»
[illegible]ate monopotassique	*m* [illegible]	[illegible]	*m* [illegible]	[illegible]	»

(1) [illegible] les expériences [illegible]

[illegible]oit par ces résultats. [illegible] générales [illegible] expériences antérieures [illegible] *rgillus niger*. [illegible] de la diastase et les [illegible] que dans celui de la [illegible] ée de ce fait dans l'[illegible] ée.

[illegible]out en même temps que [illegible] resque toujours très [illegible]

Fernbach avait observé autrefois qu'il fallait des quantités plus grandes d'acide acétique pour favoriser l'action de la sucrase d'*Aspergillus* que celle de la sucrase de levure (1). Aux grandeurs près, cette observation est confirmée, mais, chose curieuse, elle ne peut être étendue à tous les acides. Si, en effet, d'après nos expériences, la plupart des acides sont moins actifs avec la sucrase d'*Aspergillus*, il en est, comme l'acide propionique, dont la concentration optima est la même pour les deux sucrases et d'autres, comme les acides formique, phosphorique et surtout nitrique qui, au contraire, agissent à des doses plus faibles avec la sucrase d'*Aspergillus niger* qu'avec la sucrase de levure.

Ce ne sont pas les sels ni les autres substances thermostables accompagnant la sucrase qui paraissent occasionner ces différences. Sans doute, en ajoutant un sel neutre au mélange d'acide et de sucrase en réaction sur le saccharose, on ralentit la vitesse de l'hydrolyse, mais la diminution n'est mesurable que si la quantité de sel neutre est assez grande, par exemple, une molécule de sel pour une d'acide ; elle ne l'est pas si cette quantité est de l'ordre de grandeur de celle qui existe dans la solution diastasique. Nous avons, dans une série d'expériences de contrôle, remplacé 5, 10 et même 15 cc. d'eau par un égal volume de solution diastasique préalablement chauffée : soit en l'absence d'acide, soit en présence d'acide acétique ou d'acide sulfurique, nous n'avons pas obtenu de modification notable de la vitesse de l'hydrolyse ; ou bien les quantités de saccharose transformées étaient les mêmes, ou bien les différences restaient comprises dans la limite d'approximation. C'est à la partie thermolabile de la solution diastasique que restent imputables les modifications de l'activité catalytique des acides vis-à-vis du saccharose.

Ainsi, non seulement la concentration en ions hydrogène la plus favorable à l'hydrolyse conditionnée par la sucrase varie d'une manière importante avec la nature de l'acide ajouté, mais il peut y avoir pour un même acide des concentrations optima en ions hydrogène notablement différentes suivant l'origine de la substance diastasique.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, t. 4, p. 647 ; 1890. Il avait obtenu le maximum d'activité avec 1 0/0 d'acide acétique dans le cas de l'Aspergillus, et 0,2 0/00 dans celui de la levure (soit en molécules-grammes par litre, m/6 et m/300).

BIBLIOGRAPHIE

Huiles et graisses végétales comestibles; par **G. HALPHEN**, directeur du laboratoire des expertises légales au ministère du commerce. — Un volume de 500 pages, de la collection des manuels pratiques d'analyses chimiques publiés sous la direction de MM. F. Bordas et E. Roux. — Ch. Béranger, éditeur, Paris et Liége, 1912.

M. Halphen s'est fait une spécialité remarquable dans les expertises et nul n'était mieux indiqué que lui pour rédiger ce manuel qui vise à donner sous ce rapport l'analyse et la caractérisation des corps gras végétaux dont la quantité tend à augmenter de plus en plus par l'introduction sur le marché de nombreux produits exotiques ou coloniaux.

Après un chapitre de généralités sur la définition du produit, les considérations générales sur la législation, les considérations sur les procédés employés, l'altération [illegible] échantillonnage, le dosage des substances étrangères [illegible] entreprend avec tous les détails nécessaires la détermination des constantes physiques et chimiques [illegible] son ouvrage par une série de monographies [illegible] regret de [illegible] d'arachide, de coton, de [illegible] coc. Enfin, un appendice donne [illegible] manuels, une série de documents [illegible] ter pour les lecteurs [illegible]

M. Halphen [illegible] caractères et les constantes [illegible] matières grasses alimentaires [illegible] considérations [illegible] — [illegible] [illegible]

Enfin, l'auteur [illegible] [illegible]

les matières grasses alimentaires et d'un grand nombre de produits industriels. Il y a là un travail de mise au point considérable et d'ordre spécial qui ne pouvait être mieux réalisé que par M. Halphen. A. HÉBERT.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Nouvelle méthode de dosage de l'urée dans le sang ; A. DESGREZ et R. MOOG (*C. R. Soc. biol.*, p. 717-719 ; 12.1911). — Le principe de la méthode consiste à ppter les matières protéiques du sérum ou du sang total par une solution de $Hg(NO^3)^2$ convenablement acidulée afin d'éviter toute pptation d'urée. On dose ensuite l'urée dans le liquide décanté. La méthode dont les auteurs donnent la description exacte s'applique au sang total, rendu non coagulable par NaF. ARTHUS.

Les diastases hydrolysantes du concombre d'eau (Ecballium elaterium A. Rich), I. Elatérase ; A. BERG (*C. R. Soc. biol.*, Réun. biol. de Marseille, p. 741-743 ; 12.1911). — L'auteur a étudié l'action de la chaleur sur l'élatérose, diastase apte à engendrer aux dépens d'un glucoside, l'élatéride, du glucose et de l'élatérine. ARTHUS.

Sur les pigments mélaniques d'origine animale ; M. PIETTRE (*C. R.*, t. **153**, p. 782-785 ; 10.1911). — L'auteur présente les résultats de l'étude qu'il a faite du pigment mélanique qu'on trouve en abondance dans les tumeurs sarcomateuses des sujets à robe claire (robe grise). Au microscope, le grain mélanique, convenablement isolé des tissus qui l'englobaient, est une petite sphère à peine brunâtre à la périphérie ; à l'ultramicroscope, il se montre formé d'une série de cercles alternativement sombres et brillants. Séchée, la matière est une poudre brune à reflets roux, à saveur légèrement âcre, à odeur vineuse. Calcinée dans une capsule de Pt, elle brûle sans fumée, très lentement, et laisse des cendres infusibles de couleur ocre, contenant du fer, du calcium, du phosphore. Après dessiccation à 110°, elle est extrêmement peu soluble à froid dans les alcalis et surtout dans les acides. Les alcalis à chaud et sous pression décomposent le pigment méla-

nique, engendrant divers acides-aminés et un noyau non étudié. L'analyse élémentaire, les cendres déduites, donne les résultats suivants : *Pigment mélanique* : C, 52,20 à 51,63 ; H, 4,80 à 4,85 ; N, 12,18 à 12,43 ; S, 2,28 à 2,25 ; Fe 0,254. — Dér. pigmentaire d'hydrolyse : C, 61,72 à 62,61 ; H, 4.39 à 4,00 ; N, 9,40 à 9,88 ; S, 1,60 à 1,49 ; Fe 0,178. — L'hydrolyse par SO^4H^2 à 35 0/0 donne 9,32 0/0 d'acides aminés (tyrosine 0,11 0/0 ; leucine 2,35 0/0) et un noyau pigmentaire (C. 55.69 à 55,98 ; H, 3,49 à 3.54 ; N, 9,72 à 9,59). Le pigment mélanique est donc constitué par un groupe albuminoïde séparable et transformable par hydrolyse, et par un noyau pigmentaire, d'un noir de jais, insol. acides, très sol. alcalis. ARTHUS.

Sur une nouvelle méthode d'analyse physique du sol ; J. DUMONT (*C. R.*, t. **153**, p. 889-891 ; 11.1911). — Les particules sableuses extraites du sol par simple lévigation sont le plus souvent recouvertes d'un enduit humo-argileux de constit. complexe : la présence de tels enduits de revêtement pouvant fausser les résultats des analyses, il convient, avant toute préparation, de dégrader ces enduits par un décapage à l'ac. oxalique étendu. La séparation des matières limoneuses et des matières argileuses s'effectue très bien par centrifugation. Telles sont les remarques qui ont guidé l'auteur dans l'établissement de la méthode d'analyse des sols qu'il propose, méthode qui comporte 4 opérations : 1° dosage du calcaire et décapage de la terre fine par l'ac. oxalique ; 2° dissol. des matières humiques et séparation des sables par sédimentation ; 3° séparation des composés limoneux et colloïdaux par centrifugation ; 4° dosage des colloïdes minéraux et des composés humiques. ARTHUS.

Sur la digestion de la caséine ; L. GAUCHER (*C. R.*, t. **153**, p. 891-892 ; 11.1911). — Le lait n'est coagulé que partiellement dans l'estomac ; il n'y est pas peptonisé, l'estomac n'a d'autre rôle que de désagréger les masses caséeuses produites ; la digestion de la caséine est intestinale. ARTHUS.

Influence de la constitution chimique sur la toxicité des nitriles et des amides ; A. DESGREZ (*C. R.*, t. **153**, p. 895-898 ; 11.1911). — Dans la série des nitriles non saturés, les acétyléniques sont plus toxiques que les éthyléniques ; les nitriles saturés sont peu toxiques, en tout cas moins que les nitriles non saturés. La toxicité augmente avec le poids mol. ; et à poids mol. égal, les

nitriles aromatiques sont les plus toxiques. Le caractère de non-saturation augmente la toxicité des amides comme celle des nitriles. ARTHUS.

Considérations nouvelles sur la maladie de l'amertume des vins dans ses rapports avec la fermentation acrylique de la glycérine ; E. VOISENET (*C.R.*, t. **153**, p. 898-900 ; 11.1911). — La fermentation acrylique de la glycérine est au moins l'un des processus essentiels que subit le vin quand il tourne à l'amer, et ses produits immédiats ou secondaires suffisent à expliquer les phénomènes d'observation directe, au cours de la maladie.

ARTHUS.

Contribution à l'étude chimique et physiologique de la glande hépatique des bovidés ; A. DANIEL-BRUNET et C. ROLLAND (*C. R.*, t. **153**, p. 900-902 ; 11.1911).

Sur la chlorose expérimentale du maïs ; P. MAZÉ (*C. R.*, t. **153**, p. 902-905 ; 11.1911). — La chlorose végétale est due à l'atténuation de l'activité chlorophyllienne, fonction très sensible aux influences les plus diverses, conditions météorologiques défavorables, excès de substances minérales ou organiques solubles, invasion parasitaire, privation de certains éléments minéraux. L'auteur cultive des graines de maïs sur une sol. minérale composée comme suit : NO^3NH^4. 0gr,235 ; PO^4K^2H, 0,5 ; $MgSO^4$ 0,2 ; $FeSO^4$ 0,1 ; CaCl2 0,1 ; $ZnCl^2$ 0,05 ; silicate de K 0,05 ; $MnCl^2$ 0,05, CO^3Ca 2 ; H^2O 1000 ; il obtient un développement allant jusqu'à la maturation des graines. En supprimant un des éléments constituants, Mg, Fe, S, Cl, etc., il a remarqué que la chlorose du maïs se produit lorsque les éléments supprimés sont le fer ou le soufre. On peut pratiquer un traitement en agissant sur les feuilles décolorées par une solution de $SO^4(NH^4)^2$. On constate alors que le soufre ou le fer absorbés par les feuilles chlorotiques sont fixés par les cellules végétales et incorporés aux substances protoplasmiques, puisqu'ils ne circulent pas dans la sève. La privation de Cl,Mg,Si ne produit pas la chlorose du maïs. ARTHUS.

Sur la tyrosine comme agent fixateur de l'iode dans la préparation des peptones iodées ; P. MACQUAIRE (*C. R.*, t. **153**, p. 1084-1085 ; 11.1911). — Dans la prép. des peptones iodées au moyen de peptone tryptique, c'est la tyrosine qui est le principal agent fixateur de l'iode à l'état de diiodotyrosine. ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 MARS 1912.

Présidence de M. MAQUENNE, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. Jacques DENET, licencié ès sciences, 27, boulevard Péreire, Paris, présenté par MM. KLING et DEMESSE.

M. Emile GELIN, Ingénieur chimiste E. P. C., 20, rue Chanzy, Paris, présenté par MM. KLING et FLORENTIN.

Sont proposés pour être membres non-résidents :

M. P. GILLET, Industriel, 10, quai de Serin, à Lyon (Rhône), présenté par MM. Léo VIGNON et COUTURIER.

M. G. H. BARIL, Docteur en médecine, Professeur agrégé de Chimie médicale pratique à l'Université Laval de Montréal, 1654 rue Sainte-Catherine Est, à Montréal (Canada), présenté par MM. HANONET et MARQUIS.

M. A. LASSIEUR, Ingénieur chimiste E. P. C., 5, avenue du Marché, à Charenton (Seine), présenté par MM. KLING et FLORENTIN.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Cours d'analyse quantitative des produits de l'industrie chimique, de A. Meurice.

Acide formique ou méthanoïque, de A. Dubosc.

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert.

Le PRÉSIDENT de la Société de Chimie physique invite les mem-

bres de la Société chimique à assister à la Conférence de M. Maguin, sur les *Cristaux liquides*. Cette Conférence aura lieu le mercredi 27 mars, à 8 h. 3/4, à l'Amphithéâtre de Physiologie de la Sorbonne.

M. le Président annonce à la Société le décès de son ancien Trésorier, M. A. Petit.

Arthur Petit était né à Issoudun le 6 septembre 1837.

Après de très brillantes études en pharmacie au cours desquelles il fut reçu premier à l'internat des Hôpitaux en 1859, il obtint le grade de pharmacien avec une thèse des plus intéressantes sur la morphine et les préparations d'opium.

Ses succès à l'Ecole de pharmacie et ses qualités particulières d'analyste remarquable le désignaient tout naturellement pour la carrière scientifique ; le hasard de la vie le fit entrer à la pharmacie Mialhe dont il devint titulaire en 1869.

Il devait encore rehausser l'éclat de cette pharmacie déjà si renommée en y continuant ses recherches scientifiques qu'il n'abandonna jamais, tout en lui donnant une direction commerciale des plus habiles.

Il fut un des premiers à installer en pharmacie d'importants et pratiques laboratoires de chimie qu'il dirigeait lui-même et où il fit ses travaux bien connus sur la pepsine, les peptones et sur les alcaloïdes végétaux : la pilocarpine, l'ésérine et la digitaline.

Ses confrères appréciant comme elles le méritaient ses hautes qualités scientifiques, professionnelles et morales, le nommèrent successivement président de l'Association générale des pharmaciens de France, président de la Société de pharmacie et président du Congrès International de pharmacie en 1900 où il fut nommé Chevalier de la Légion d'honneur.

La Société Chimique de France dont il fut trésorier pendant 30 ans conservera toujours le souvenir de la scrupuleuse exactitude et du zèle avec lequel il gèra ses finances durant cette période.

Arthur Petit dont la verte vieillesse ne faisait pas prévoir une fin aussi rapide, est mort presque subitement, à Carqueiranne (Var), le 8 mars 1912.

M. Bernstein a déposé un pli cacheté (n° 119) à la date du 22 mars 1912.

MM. Brissemoret et Fraquet ont déposé un pli cacheté (n° 120) à la date du 22 mars 1912.

M. J. Ville a envoyé une note intitulée : *Sur deux nouveaux procédés d'obtention de la quinine cristallisée, concernant l'un la quinine anhydre, l'autre la quinine trihydratée.*

Sur la défloculation de l'amidon.

M. G. Malfitano communique des recherches en collaboration avec Mlle A. Moschkoff sur la défloculation de l'amidon. En observant comment un cristal de glucose se dissout dans l'eau et comment se comporte en pareil cas un grain de fécule, la distinction essentielle entre *cristalloïde* et *colloïde* leur paraît on ne peut plus évidente. Non seulement le colloïde amidon forme dans l'eau des particules plus volumineuses que le cristalloïde glucose, cela n'étant qu'une question de plus ou de moins, mais voici ce qui est essentiel : tandis que le cristalloïde se divise en molécules toutes identiques, le colloïde se divise en particules de grandeurs fort variées et éminemment variables.

A l'examen optique direct, ou en pesant les résidus des fractionnements obtenus, soit par sédimentation, soit par filtration, soit par ultrafiltration, on constate que tout système amidon-eau est toujours constitué par des particules de dimensions fort différentes. Les dimensions des particules, capables de rester diffusées, varient de l'ordre du $0^{mm},1$, jusqu'au dessous du $\mu\mu$, se rapprochant alors de celles des molécules des sucres. Aucune interruption n'existe, parmi ces dimensions, qui puisse servir de limite naturelle pour une classification. Il est possible de séparer les particules d'un ordre de grandeur donnée de celles de grandeur moindre ; on ne pourra toutefois jamais réaliser un système homogène, car les particules de chaque grandeur sont toujours susceptibles de se subdiviser suivant la température et la dilution. On ne peut même pas prendre en considération une grandeur moyenne, ou un poids moléculaire moyen, qui correspondrait à des conditions données de température et de concentration, car l'état du système dépend aussi des conditions antécédentes.

De ces faits, les auteurs concluent que l'extension aux colloïdes en général, et à l'amidon en particulier, des notions établies pour les corps à l'état moléculaire n'est pas toujours légitime. Il faut avoir recours à des conceptions qui s'appliquent mieux à ces conditions spécifiques, reconnues récemment. Ces conceptions, ils les expriment par les dénominations suivantes :

Les unités physiques de l'amidon sont des *micelles* que l'on ne doit jamais considérer comme des individus chimiques tels que les *molécules*.

Les systèmes amidon-eau sont toujours des *hydrogels* ou des *hydrosols*, parce que, contrairement au cas de *solution*, leurs propriétés osmotiques ne varient jamais régulièrement suivant la température et la concentration. Les auteurs se refusent donc à admettre l'existence d'amidon en solution parfaite.

Le processus par lequel l'amidon se divise dans l'eau est la *défloculation* qui est essentiellement distincte par sa discontinuité du processus continu de la *dissolution*.

Les auteurs exposeront prochainement quelles sont les véritables distinctions entre les différentes matières amylacées.

Sur la fonction acide de l'eau.

On sait que l'eau fonctionne parfois comme un acide, notamment en dégageant de l'hydrogène au contact des métaux, et que, physiquement, c'est un liquide complexe, une solution de un ou plusieurs polymères, de degré incertain, dans le monomère H^2O.

M. Copaux montre par quelles raisons chimiques, tirées de la constitution qu'il attribue aux métatungstates, on arrive à concevoir l'existence d'un acide « hydrique », qui serait le polymère $(H^2O)^6$.

Il a contaté d'abord, par de nouvelles analyses du métatungstate de baryum, que les métatungstates ou hydrotungstates renferment, non pas 3, mais 2 molécules d'eau de constitution dans le radical acide, ce qui donne à l'acide métatungstique, dans l'ancienne notation dualistique, la formule :

$$(2H^2O.24T\,iO^3)6H^2O + aq.$$

(voir *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **17**, p. **217**; 1909).

D'autre part, en généralisant la notation coordonnée, proposée par M. Miolati pour les phospho et les silicotungstates, en la modifiant de telle sorte qu'elle exprime la basicité ordinaire et normale des tungstates complexes, il représente les quatre espèces de tungstates complexes les mieux connues actuellement, par les formules suivantes :

Phospho $[P(Tu^2O^7)^6]H^3H^4$..... $12-5=7$
Silico $[Si(Tu^2O^7)^6]H^4H^4$..... $12-4=8$
Boro $[B(Tu^2O^7)^6]H^5H^4$..... $12-3=9$
Méta $[H^2(Tu^2O^7)^6]H^6H^4$..... $12-2=10$

Ces formules coordonnées ont pour premier avantage de bien mettre en évidence une idée émise autrefois par Blomstrand sur

les phosphotungstates et qui semble profondément juste, à savoir que tous ces corps sont des produits de substitution de l'oxygène par un radical tungstique dans des acides simples, phosphorique, silicique, etc.

Elles ont le second avantage d'être conditionnées par une règle numérique, qui peut servir de contrôle aux résultats de l'analyse : la valence totale du radical complexe est égale à celle des atomes d'oxygène ou de leurs remplaçants, soit 2×6, moins la valence de l'atome central, P, Si, B, H^2.

En ce qui concerne spécialement les métatungstates, la règle des valences, satisfaite dans leur formule coordonnée, vient indirectement à l'appui du nombre trouvé directement pour l'eau de constitution ($2H^2O$ pour $24TuO^3$).

Il en résulte que l'acide hydrique simple, dont les métatungstates sont les dérivés, a pour formule coordonnée :

$$(H^2O^6)H^6H^4 \quad \text{soit} \quad (H^2O)^6$$

et pour anhydride H^4O^2 ; son acidité est naturellement exaltée par l'introduction des radicaux tungstiques.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 27 MARS 1912.

Présidence de M. PASCAL, *président.*

M. JOUNIAUX a déterminé les courbes de fusibilité des mélanges de camphre avec les composés suivants : α-mononitronaphtalène, β-naphtylamine, pyrogallol et acide benzoïque. Les résultats obtenus montrent que les points de solidification commençante déterminent d'abord une droite qui, partant du point de fusion du camphre pur, descend très rapidement jusqu'à l'eutectique ; si la teneur du second composant continue à augmenter dans le mélange, le lieu des points de solidification constitue une courbe tournant sa concavité vers l'axe des x. Quant aux points de solidification finissante, ils sont situés sur une même parallèle à l'axe des x : d'une, part cette droite est limitée par un point situé très près de l'axe des coordonnées correspondant au camphre pur;

d'autre part, elle se raccorde avec une branche de courbe passant par le point de fusion du second composé pur.

Il résulte de ces faits que, si à du camphre pur, on ajoute de faibles quantités d'un composé défini, il se produit un abaissement très sensible du point de congélation. En second lieu, l'absence de cristaux mixtes dans les mélanges riches en camphre montre que les premiers cristaux formés par un abaissement convenable de la température du système liquide sont constitués par du camphre pur. Le camphre paraît donc être un bon solvant cryoscopique.

L'application de la loi de Raoult aux mélanges étudiés a permis de calculer la constante cryoscopique du camphre : la moyenne des nombres obtenus est 500. La valeur élevée de cette constante rend l'emploi du camphre recommandable pour la détermination des poids moléculaires : le mode opératoire est très rapide et ne nécessite pas d'appareillage spécial car, en particulier, un thermomètre gradué en degrés peut suffire.

M. Pascal, poursuivant ses recherches sur les composés organométalliques, a étudié les mélanges binaires formés par ces dérivés.

Le silicium-tétraphényle, l'étain tétraphényle et le plomb-tétraphényle donnent par fusion une série ininterrompue de cristaux mixtes.

Pour les mélanges contenant du silicium-tétraphényle, la courbe des points de solidification commençante présente un minimum, moment auquel les cristaux mixtes qui se forment à température constante ont constamment la composition du mélange initial pendant toute la durée du refroidissement. Ce minimum s'observe à 221° pour les mélanges contenant 33 0/0 de $Si(C^6H^5)^4$ et 67 0/0 de $Sn(C^6H^5)^4$ et à 218°,8 pour les mélanges contenant 34 0/0 de $Si(C^6H^5)^4$ et 66 0/0 de $Pb(C^6H^5)^4$.

Par ces relations d'isomorphisme, le plomb se rattache donc à la famille du carbone.

La triphénylamine, la triphénylphosphine, la triphénylarsine, la triphénylstibine et la triphénylbismuthine ne présentent pas de degrés de parenté aussi bien marqués.

$Az(C^6H^5)^3$ et $P(C^6H^5)^3$ d'une part ; $As(C^6H^5)^3$ et $Sb(C^6H^5)^3$ d'autre part sont séparément isomorphes et donnent une série continue de cristaux mixtes, comme $Si(C^6H^5)^4$ et $Sn(C^6H^5)^4$, mais l'isomorphisme n'est pas complet entre ces deux sous-groupes de dérivés organométalliques; la série des cristaux qu'ils peuvent donner présente une lacune légère, mais évidente, comme, par exemple, dans le mélange $[P(C^6H^5)^3 + As(C^6H^5)^3]$.

Quant à la triphénylbismuthine, elle s'écarte nettement des corps précédents; ses mélanges présentent toujours un eutectique; le bismuth se raccorde donc mal aux métalloïdes trivalents.

M. Pascal a étudié ensuite le refroidissement de l'hexachloroéthane C^2Cl^6 et de ses mélanges binaires.

C^2Cl^6 présente trois formes qui se transforment les unes dans les autres à 125° et 71°,6.

La forme stable à froid peut seule dissoudre les carbures aromatiques à l'état solide.

L'étude des mélanges binaires a montré de curieux phénomènes de reliquéfaction partielle par refrodissement, assez rarement observés jusqu'ici; elle a permis également de fixer à l'énorme valeur $K = 560$, la constante cryoscopique de C^2Cl^6.

Enfin l'étude des mélanges de C^2Cl^6 et d'anthracène a montré qu'en solution diluée dans C^2Cl^6, ce carbure se trouve à l'état de para anthracène.

M. Lemoult expose les résultats qu'il a obtenus en essayant de réaliser, après Zelinsky et Gutt, l'oxydation du tétraméthyldiamidodiphénylcyclohexylméthane qu'il a préparé par une méthode indirecte. Ces essais conduisent à des résultats assez inattendus dont le détail sera exposé au *Bulletin*.

M. Lemoult a étudié au point de vue thermochimique des composés cycliques hydrogénés; en particulier le cyclohexane et son homologue; le cyclohexène et son homologue; le cyclohexanol et ses trois homologues immédiats et, enfin, la cyclohexanone et ses trois homologues, ortho, méta et para.

Les chaleurs de combustion de ces corps sont d'accord, en général, avec les résultats que l'on peut calculer par les formules Lemoult et, quand ils s'en écartent, on en déduit des conséquences importantes, soit sur les singularités de la molécule, soit sur la coexistence de deux formes différentes comme, par exemple, énol et cétone.

L'étude du phénylacétylène et du diphényldiacétylène a donné des vérifications très satisfaisantes de la formule qui permet de de calculer *à priori* les chaleurs de combustion.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 70. — Contribution à la recherche des combinaisons du fer et du zinc au moyen des forces électromotrices; par MM. E. VIGOUROUX, F. DUCELLIEZ et A. BOURBON.

(19.4.1912).

Ce sont les alliages fer-zinc pauvres en fer qui seuls ont été étudiés jusqu'à ce jour. Nous avons cherché à entreprendre une étude plus complète de ces corps en leur appliquant la méthode des forces électro-motrices et nous croyons pouvoir publier ces quelques résultats à titre de première approximation.

Diverses formules ont été proposées pour exprimer les combinaisons des premiers. Elsner (1) et plus tard Berthier (2) ont analysé des incrustations formées sur les parois de chaudrons, le premier en fonte, le second en fer, ayant servi à fondre du zinc; elles contenaient respectivement :

93.01 0/0 de zinc	6.2 0/0 de fer	0.75 0/0 de carbone
99.76 —	5.0 —	0.97 —

Un alliage dur à structure homogène de formule $FeZn^{12}$ a été trouvé par Calvert et Johnson (3) au fond d'une cuve en zinc et d'étain servant à la galvanisation du fer. Oudemans (4), expérimentant sur un produit semblable, isola $FeZn^{18}$ et, de ce dernier, Frémy put retirer $FeZn^{9}$ puis $FeZn^{6}$ en lui enlevant du zinc par distillation.

D'après Spring (5), il suffit pour allier le fer avec le zinc, de maintenir en contact, plusieurs heures à 400°, deux surfaces polies de ces métaux.

Seule, l'analyse thermique de Vegesack (6) montre nettement l'existence de deux combinaisons $FeZn^{7}$ et $FeZn^{3}$ mais, en raison

(1) Elsner, *Journ. prakt. chem.*, t. **12**, p. 303; 1837,
(2) Berthier, *Ann. des mines* (3), t. **17**, p. 652; 1840.
(3) Calvert et Johnson, *Ann. chim. phys.* (3), t. **45**, p. 462; 1855.
(4) Oudemans, *Journ. prakt. chem.*, t. **106**, p. 56; 1869.
(5) Spring, *Bull. Acad. Roy. Bruxelles*, (3), t. **28**, p. 23; 1897.
(6) Vegesack, *Zeit. für An. chemie*, t. **52**, p. 34; 1906.

de la volatilité du zinc, cette étude ne peut comprendre que les lingots contenant moins de 23 0 0 de fer.

Dans nos recherches, qui ont pu porter sur toute la gamme des alliages, nous préparons ces derniers en disposant d'abord du fer pur à l'état pulvérulent dans une nacelle en magnésie qui est ensuite introduite à l'intérieur d'un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène et chauffé dans un four Mermet. La température s'élève peu à peu et peut atteindre le voisinage de 1000°. A ce moment, à la faveur d'un fort courant d'hydrogène, la nacelle est attirée vers l'extrémité de sortie du gaz, chargée d'une certaine quantité de zinc, repoussée vers le milieu du tube et maintenue, toujours dans l'hydrogène, à cette température maxima une quart d'heure environ. Le zinc distille abondamment, aussi est-il nécessaire d'en employer un grand excès. Lorsque l'on juge qu'il en a été volatilisé une quantité suffisante pour l'obtention de la teneur cherchée, on laisse tomber la température à un niveau voisin de 800° que l'on maintient un certain temps afin de permettre au culot d'acquérir une homogénéité aussi complète que possible dans ses différentes parties, puis on l'abandonne au refroidissement très lentement, de façon qu'il puisse se trouver à son état d'équilibre stable lorsqu'il atteint la température ordinaire (1).

Pour de faibles teneurs en fer (moins de 6 0 0) il se forme des masses parfaitement fondues à surface irrégulière conséquence de l'ébullition d'une grande quantité de zinc.

Pour une proportion de 8 à 10 0/0, ces produits se sont toujours montrés composés de particules séparées, brillantes, laissant apparaître au microscope un enchevêtrement de cristaux ; ils n'ont pas été utilisés pour l'étude de leurs forces électromotrices. Lorsqu'on passe de 10 à 22 0/0 de fer, les culots, bien qu'à surface rugueuse, paraissent homogènes; ils sont cassants et peuvent facilement être fragmentés à l'état de grains brillants.

Au dessus de 22 0/0, tout en conservant leur homogénéité, ils cessent rapidement d'être cassants et commencent à affecter l'état fibreux ; leur maximum de ténacité paraît correspondre à une teneur voisine de 70 0 0. Au delà de ce chiffre, bien que leur téna-

1 Pour savoir si un lingot se trouvait à son état stable, on en déterminait la force électromotrice et on s'assurait que cette dernière correspondait à la valeur que lui assignait la composition de l'alliage dans le diagramme ; un recuit était effectué au besoin. Du reste, on pouvait examiner la plupart des surfaces polies à l'aide du microscope.

cité diminue, ils conservent leur état fibreux et acquièrent une texture caverneuse.

Après avoir préparé par ce procédé une gamme aussi serrée que possible d'alliages fondus, nous les avons opposés à des pôles en zinc en choisissant comme électrolyte une solution de sulfate de zinc N/20 de façon à déterminer les forces électromotrices correspondant au système : $Zn\text{-}SO^4ZnN/20\text{-}ZnFe^x$. Le plus souvent, ces forces électromotrices ne se montrent pas constantes et, si pour certains culots elles tendent vers une limite, ce fait ne semble provenir que d'une altération de leurs surfaces : l'électrolyte se charge de sels de fer et ne tarde pas à laisser apparaître de l'hydrate ferrique en suspension. Les variations observées se sont toujours manifestées dans le même sens, c'est-à-dire en croissant.

Pour ces raisons, nous avons établi notre courbe à l'aide des chiffres relevés après quelques minutes d'immersion des lingots. Elle indique l'existence de quatre combinaisons :

$FeZn^7$ qui exige	.....	10.8 0/0	de fer
$FeZn^3$ —	.....	22.19	—
Fe^3Zn —	.....	71.9	—
Fe^5Zn —	.....	81.1	—

Les premiers alliages de la série comprise entre la composition zéro et celle de $FeZn^7$ n'ont jamais décelé, pour les forces électromotrices respectives, que des valeurs infimes qui, du reste, ne subissent aucune variation.

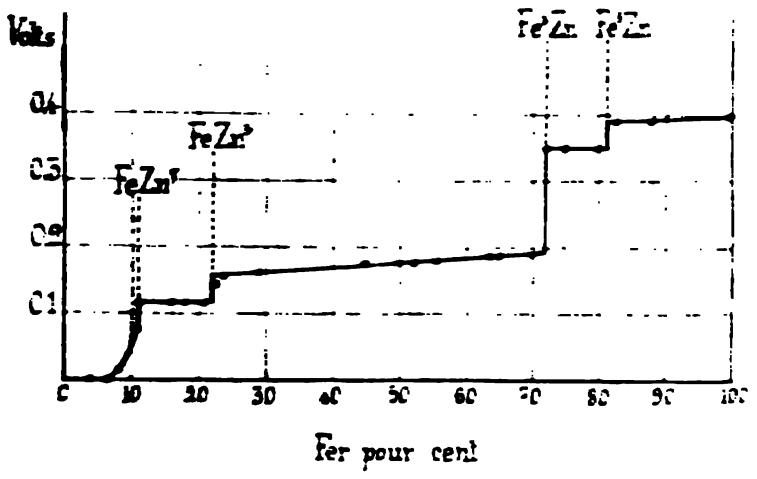
Comme un certain nombre (tels ceux qui, titrant entre 8 et 10 0/0 de fer, apparaissent à l'état de grains cristallins) (1) n'ont pas été l'objet de déterminations de forces électromotrices, nous avons essayé d'atténuer cette lacune en étudiant chimiquement les poudres répondant à leurs teneurs respectives. En particulier, avec un alliage contenant 8 0/0 environ de fer, nous sommes arrivés, en l'attaquant par l'acétique froid, aux résultats suivants :

	Poids résiduel.	Composition p. 100 en fer.	
Avant l'attaque.....	30gr	8.1	
Après la 1re attaque.....	22,4	10.18	$FeZn^7$
Après la 2e attaque.....	18,0	11.2	$FeZn^7$
Après la 3e attaque.....	15,0	11.4	$FeZn^7$

(1) L'expérience suivante se réalise facilement : un produit pulvérulent à 8 0/0 est introduit dans une nacelle, le tube étant fortement chauffé ; on voit sa masse entrer en fusion ; on éteint aussitôt et, après refroidissement, on la retrouve à l'état de grains.

Tableau se rapportant au système : Zn [illegible] Zn N 20 | ZnFe[illegible].

Teneurs p. 100 en fer	Forces électromotrices en volts	Teneurs p. 100 en fer	Forces électromotrices en volts
0	0	29	0,16[illegible]
3.5	0	45	0,1[illegible]
4.2	0	50	0,17[illegible]
4.5	0	52	0,180
6.3	0	54.5	0,181
7.9	0,015	55.3	0,181
10.4	0,075	63.5	0,18[illegible]
		65	0,186
FeZn[illegible] 10 [illegible] 0 Fe.		69.04	0,19[illegible]
		70.1	0,1[illegible]
10.9	0,115	71	0,135
11.2	0,115		
12.3	0,115	Fe[illegible]Zn 71.9 [illegible] 0 Fe.	
12.5	0,115		
16	0,115	72.1	0,35
17.1	0,115	77	0,35
17.6	0,115	79.2	0,35
18	0,115	80	0,35
19	0,115		
21	0,115	Fe[illegible]Zn 81.1 [illegible] 0 Fe.	
FeZn[illegible] 22 [illegible] Fe		82.5	0,39
		87.6	0,39
22.9	0,144	10[illegible]	0,4[illegible]
23.5	0,1[illegible]		



Dans cette expérience, effectuée en utilisant de l'acide commercial à 1 0/0, le résidu final précédent apparaissait doué de magnétisme, fait attribuable au déplacement du fer en solution par l'alliage non altéré.

La même opération d'attaque, recommencée sur un corps semblable, le liquide acide (qui ne possédait plus qu'une concentration de 0,5 0/0) étant avec intention très fréquemment renouvelé, nous a permis d'isoler le corps $FeZn^7$ dépourvu cette fois de toute apparence de magnétisme.

	Poids résiduel.	Composition p. 100 en fer.	
Avant l'attaque.....	20gr	8.4	
Après la 1re attaque.....	17	10.1	$FeZn^7$
Après la 2e attaque.....	15,8	10.0	
Après la 3e attaque.....	14,6	10.4	

Les lingots de composition en fer comprise entre la teneur correspondante à $FeZn^7$ et celle exigée par la formule $FeZn^3$ développent tout d'abord des forces électromotrices de $0^v,115$.

Ceux qui accusent des teneurs variant entre les formules des composés $FeZn^3$ et F^3Zn manifestent, au début, des forces électromotrices oscillant autour de $0^v,18$, mais au début seulement.

Enfin dans le cas des alliages plus chargés en fer que Fe^3Zn leurs forces électromotrices respectives demeurent constantes.

Remarquons que les lingots dont les forces électromotrices correspondantes débutent à $0^v,115$ ne s'y maintiennent pas ; ils atteignent ensuite $0^v,163$; ceux dont les forces électromotrices oscillent autour de $0^v,18$ au début, arrivent au bout de temps différents au chiffre de $0^v,35$ où elles se fixent, les durées de ces dernières variations allant en décroissant avec les teneurs respectives en fer. Pour interpréter ces faits, nous pourrions estimer que tout se passe comme si l'action du corps le plus attaquable de l'alliage, qui impose au début sa force électromotrice, allait en s'éteignant peu à peu, le second constituant venant, à son tour, développer celle qui lui est propre. Le corps le plus attaquable est bien, en effet, celui qui doit se recouvrir le premier du fer contenu dans l'électrolyte. Ainsi s'expliquerait pourquoi les compositions comprises entre les formules $FeZn^7$ et Fe^3Zn révèlent d'abord la force électromotrice de $FeZn^7$, celle de $FeZn^3$ n'apparaissant que plus tard(1).

(1) Ainsi les culots compris entre 45 et 71 0/0 de fer n'ont différé que par le temps qu'il leur a fallu pour passer de $0^v,18$ à $0^v,35$; ce temps variant de quelques heures pour celui à 70,1 à plusieurs semaines pour celui à 45 0/0.

pourquoi, pour les compositions suivantes, on observe d'abord la force électromotrice de $FeZn^3$ et celle de Fe^3Zn ensuite... (1).

Analyse. — Après dissolution de l'alliage dans l'eau régale, le fer est amené à l'état de précipité par l'ammoniaque, puis, dans le but d'en éliminer les dernières traces de zinc, ce précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et séparé de nouveau par l'ammoniaque. Après dessiccation et calcination, l'oxyde de fer est pesé.

Dans la liqueur filtrée rendue acétique, le zinc est précipité par l'hydrogène sulfuré et l'oxyde de zinc provenant de la calcination est pesé. Le fer est aussi parfois titré par le permanganate de potassium après dissolution de l'alliage dans l'acide sulfurique.

En résumé, l'application de la méthode des forces électromotrices à la recherche des composés fer-zinc nous fait retrouver les combinaisons $FeZn^7$ et $FeZn^3$ déjà obtenus par Vegesack (6) dans l'étude des températures de fusion de ces corps ; elle rend également probable l'existence de deux autres combinaisons Fe^3Zn et Fe^2Zn.

L'étude chimique portant sur un certain nombre d'entre eux nous a permis d'isoler la combinaison $FeZn^7$, non magnétique, sous forme de petits cristaux (2).

N° 71. — Action de l'acide sulfurique concentré sur quelques nitramines aromatiques (3e mémoire). Dérivés des méthyl-o- et p-phénétidines ; par MM. Frédéric REVERDIN et Franz LIEBL.

(20.4.1912).

L'un de nous a fait connaître dans un mémoire précédent (3) le résultat de ses recherches concernant l'action de l'acide sulfurique concentré sur les nitramines dérivées de la méthylaniline, de la méthyl-*p*-anisidine et des méthyl-*o*- et *p*-toluidines. Il nous a paru

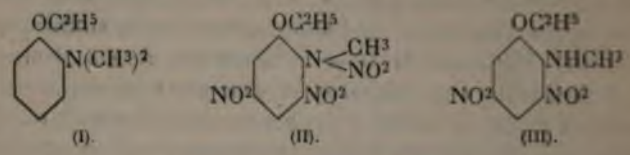
(1) Ces difficultés nous ont amenés à effectuer la métallographie des alliages voisins de de Fe^3Zn contenant 69,04 — 70,1 — 71 — 72,1 0/0 de fer. Leurs surfaces polies, attaquées par l'acide chlorhydrique étendu, montrent une structure homogène, indice du voisinage d'une combinaison.

(2) Dans l'établissement du diagramme, nous avons négligé d'inscrire les forces électromotrices d'un certain nombre d'échantillons et cela à dessein, de façon à éviter toute surcharge, mais il est facile de se rendre compte que leurs valeurs respectives viennent se placer sur la courbe aux points correspondants à leurs composition.

(3) *Arch. des Sc. Phys. et Nat.*, Genève, t. 30, p. 612 ; 1910 ; *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 43 ; 1911.

intéressant de poursuivre cette étude avec d'autres nitramines secondaires dans le but de constater si la réaction observée est générale et de l'expliquer si possible ; nous avons préparé à cet effet les dérivés correspondants des *o*- et *p*-phénétidines.

Diméthyl-o-phénétidine (I). — Nous avons préparé cette base, qui n'était pas encore connue, en introduisant peu à peu 41 gr. d'*o*-phénétidine dans 76 gr. de sulfate de méthyle chauffé à 150°. Après avoir refroidi, nous avons ajouté de la lessive de soude et séparé les bases huileuses par décantation ; celles-ci ont été introduites lentement dans 30 gr. d'anhydride acétique (la température



s'élève d'elle-même à 70°), afin d'éliminer les bases non méthylée et monométhylée, puis après une heure nous avons étendu avec de l'eau, neutralisé avec une solution de carbonate de soude et distillé à la vapeur d'eau. La diméthyl-*o*-phénétidine ainsi obtenue est une huile incolore, Eb. 218-220° ; elle se colore en rose pâle sous l'action de la lumière et possède une odeur particulière. Le rendement en base diméthylée a été de 35 0/0 seulement.

Analyse. — 0gr,2400 de subst. ont donné 0gr,6364 de CO^2 et 0gr,1882 de H^2O ; 0gr,1892 de subst. ont donné 15cc,3 N (20°, 721 mm.). — Calculé pour $C^{11}H^{16}ON$: C 0/0, 72.62 ; H, 9.15 ; N, 8.50. — Trouvé : C 0/0, 72.32 ; H, 8.77 ; N, 8.72.

Dinitro-3.5-méthylnitramino-o-phénétidine (II). — Cette combinaison a été préparée en introduisant 5 gr. de diméthyl-*o*-phénétidine dans 50 cc. d'acide nitrique de D = 1.4 et chauffant au B.-M. jusqu'au moment où commencent à se dégager des vapeurs rutilantes, puis coulant sur de la glace après refroidissement. La nitramine cristallise en aiguilles jaune pâle, f. à 79-80°. Le rendement a été de 50 0/0. Cette combinaison a déjà été décrite par Blanksma (1) qui l'avait préparée par une autre méthode.

Analyse. — 0gr,2068 de subst. ont donné 0gr,2846 de CO^2 et 0gr,0670 de H^2O. — Calculé pour $C^9H^{10}O^7N^4$: C 0/0, 37.73 ; H, 3.52. — Trouvé : C 0/0, 37.53 ; H, 3.63.

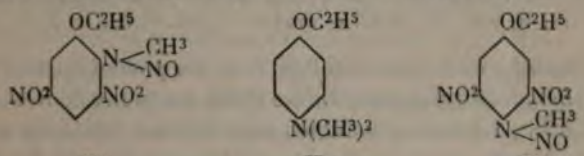
Lorsqu'on chauffe cette nitramine avec du phénol, elle fournit par élimination du groupe NO^2 de l'amino, la *dinitro-3.5-monométhyl-o-phénétidine* (III). Cette substance, en feuillets orange,

f. à 178°, a déjà été décrite par Blanksma (1) qui l'avait préparée en faisant réagir la méthylamine en solution alcoolique sur le trinitrophénétol correspondant et avait trouvé le F. 174°.

Dinitro-3.5-méthylnitrosamino-o-phénétidine (IV). — Nous avons préparé ce composé en dissolvant la dinitro-monométhyl-phénétidine dans de l'acide sulfurique concentré et introduisant dans cette solution refroidie la quantité voulue d'une solution concentrée de nitrite de soude, puis coulant sur de la glace. La nitrosamine se sépare sous la forme d'une masse semi-solide qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ; elle se dépose en aiguilles jaunes, f. à 71°, solubles dans l'éther acétique, l'acide acétique et le benzène, peu solubles dans l'éther et l'alcool froid, insolubles dans la ligroïne.

Analyse. — 0gr,2007 de subst. ont donné 0gr,2932 de CO^2 et 0gr,0696 de H^2O ; 0gr,0974 de subst. ont donné 18cc,7 N (23°,5, 730 mm.). — Calculé pour $C^9H^{10}O^6N^4$: C 0/0, 39.97 ; H, 3.72 ; N, 20.76. — Trouvé : C 0/0, 39.84 ; H, 3.87 ; N, 20.60.

Diméthyl-p-phénétidine (V). — Préparée par la même méthode que le dérivé ortho, elle se présente sous la forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement et f. ensuite à 35°. Cette base a déjà été décrite par Knorr (2) qui l'avait préparée par distillation de l'iodure de *p*-éthoxyphényl-triméthyl-ammonium.



(IV). (V). (VI).

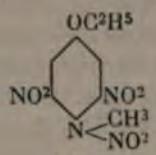
Il est préférable, pour arriver à la méthylnitramine du dérivé dinitré de cette base de préparer d'abord la *dinitro-3.5-méthylnitrosamino-p-phénétidine* (VI). On a dissout, dans ce but, 10 gr. de diméthyl-*p*-phénétidine dans 100 cc. d'acide acétique cristallisable et introduit lentement dans cette solution refroidie 100 cc. HNO^3 de D = 1.4, de manière que la température ne dépasse pas 20°. La plus grande partie de la nitrosamine se dépose au bout de peu de temps en feuillets brillants et le reste peut être précipité par addition d'eau. Rendement : 80 0/0. Cette nitrosamine cristallise dans l'alcool et f. à 108°.

Analyse. — 0gr,1982 de subst. ont donné 0gr,2902 de CO^2 et 0gr,0576 de H^2O ; 0gr,0980 de subst. ont donné 18cc,1 N (19°, 729 mm.). — Calculé pour $C^9H^{10}O^6N^4$: C 0/0, 39.97 ; H, 3.72 ; N, 20.76. — Trouvé : C 0/0, 39.93 ; H, 3.26 ; N, 20.26.

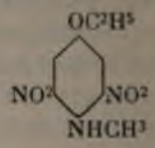
(1) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 24, p. 41 ; 1905.
(2) *Annalen der Chemie*, t. 293, p. 34.

Ce composé est facilement soluble dans l'acétone, l'éther acétique et l'acide acétique, dans l'alcool et le benzène à chaud, il est peu soluble dans l'éther et dans la ligroïne.

Il fournit par oxydation au moyen de HNO^3 de D = 1.52 à une température ne dépassant pas 30°, puis coulant sur de la glace après 20 minutes, la *dinitro-3.5-méthylnitramino-p-phénétidine* (VII). Cette nitramine est en aiguilles jaune pâle, f. à 95°;



(VII).



(VIII).

elle est soluble dans l'alcool et dans l'acide nitrique et cristallise dans le premier en aiguilles et dans le second en feuillets, elle est également facilement soluble dans l'acide acétique, l'acétone, l'éther acétique et le benzène, difficilement soluble dans l'éther et dans la ligroïne.

Analyse. — 0gr,2032 de subst. ont donné 0gr,2810 de CO^2 et 0gr,0640 de H^2O; 0gr,0992 de subst ont donné 17cm,8 N (21°, 723 mm.). — Calculé pour $C^8H^{10}O^7N^4$: C 0/0, 37.73; H, 3.52; N, 19.62. — Trouvé : C 0/0, 37.71; H, 3.53; N, 19.32.

La nitramine ci-dessus chauffée avec du phénol fournit la *dinitro-3.5-monométhyl-p-phénétidine* (VIII); cristaux dentelés, rouge foncé, f. à 98°, facilement solubles dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique, difficilement solubles dans l'éther et dans la ligroïne.

Analyse. — 0gr,1886 de subst. ont donné 0gr,3088 de CO^2 et 0gr,0782 de H^2O; 0gr,0986 de subst. ont donné 15cm,9 N (23°, 729 mm.). — Calculé pour $C^8H^{11}O^6N^3$: C 0/0, 44.78; H, 4.59; N, 17.46. — Trouvé : C 0/0, 44.65; H, 4.64; N, 17.33.

La constitution de cette combinaison ainsi que celle des précédents dérivés de la *p*-phénétidine est établie par le fait que la dinitro-monométhyl-*p*-phénétidine fournit par réduction une *m*-diamine et que par analogie avec les dérivés correspondants de la toluidine et de l'anisidine, il est évident que les groupes « nitro » doivent s'y trouver en positions 3.5 et non en 2 6, ce qui correspondrait également à une *m*-diamine (1).

En étudiant l'action de l'acide sulfurique concentré sur ces nitramines on a constaté qu'elles fournissaient, comme celles qui ont fait l'objet des recherches antérieures, les nitrosamines corres-

(1) Reverdin et de Luc, Bull. Soc. Chim. (4), t. 9, p. 925; 1911.

pondantes, mais les rendements sont plus faibles qu'avec les anisidines, les dérivés des phénétidines étant plus facilement oxydables.

La *dinitro-3.5-méthylnitramino-p-phénétidine* se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge intense.

En faisant la réaction avec 10 parties de H^2SO^4 et coulant après 1/4 d'heure sur de la glace on a obtenu une substance résineuse qui a fourni par cristallisation dans l'alcool 10 0/0 de nitrosamine. Dans un autre essai fait avec 1 gr. de nitramine à la température de 2° et coulé après 40 minutes, on a obtenu 20 0/0 d'un précipité floconneux, qui, après cristallisation dans l'alcool, fondait à 107°. Le F. du mélange avec la nitrosamine correspondante était identique.

La *dinitro-3.5-méthylnitramino-o-phénétidine* se dissout dans H^2SO^4 concentré en vert magnifique.

Lorsqu'on l'introduit dans 5 parties de H^2SO^4 on observe une élévation de température de 20° à 69° et il se dégage des oxydes d'azote. En coulant sur de la glace on obtient une masse résineuse qui fournit, par cristallisation dans l'alcool, 20 0/0 de dinitro-3.5-monométhyl-*o*-phénétidine. La nitrosamine qui a dû se former intermédiairement paraît donc facilement saponifiable.

En dissolvant la nitramine dans 5 parties de H^2SO^4 à — 10°, la coloration passe lentement du vert au jaune et la température monte à 0°. En coulant après une heure on obtient 20 0/0 de nitrosamine et on retire des eaux-mères 10 0/0 de dinitro-monométhyl-*o*-phénétidine.

Si l'on emploie une plus grande quantité de H^2SO^4 (30 parties) la température monte de 22 à 30° et la dissolution est complète après 15 minutes. On retire, dans ce cas, après avoir coulé sur de la glace et étendu avec de l'eau 40 0/0 de dinitro-monométhyl-*o*-phénétidine.

La formation des nitrosamines par l'action de H^2SO^4 sur les nitramines est donc constatée de nouveau par ces observations sur les dérivés des phénétidines ; il convient d'ajouter que lors de la dissolution dans H^2SO^4 on remarque des colorations plus ou moins intenses, qui permettent dans bien des cas de déceler la présence de petites quantités de nitramine dans une nitrosamine impure.

Quant aux recherches entreprises dans le but d'expliquer si possible la marche de la réaction, elles ont été faites avec les dinitro-3.5-*o*- et *p*-tolylméthylnitramines, qui sont plus faciles à obtenir en quantités voulues.

On avait déjà signalé dans les précédentes communications que la dissolution des nitramines dans H^2SO^4 concentré était accompagnée d'un léger dégagement gazeux. Nous avons opéré dans le vide et soumis les gaz dégagés à une détermination qualitative et quantitative et nous avons constaté qu'ils étaient principalement composés de CO^2, O et N, accompagnés dans quelques cas d'oxydes d'azote.

Quant à la marche même de la réaction il ne nous a pas été possible de l'expliquer d'une manière sûre. Les phénomènes d'oxydation et de réduction qui accompagnent la formation de la nitrosamine déterminent souvent, pour une partie tout au moins de la substance, une destruction complète de la molécule, comme le montre l'analyse des gaz dégagés. La réaction est en outre modifiée par de petits changements dans les conditions de l'expérience, ce qui rend impossible l'étude comparative des résultats analytiques.

Il est possible que le groupe « nitro » soit éliminé et oxyde une partie de la molécule, puis se fixe de nouveau à l'état de groupe « nitroso ».

La réaction est très lente lorsqu'il s'agit de nitramines résistantes, comme par ex. la trinitro-méthylnitraniline et lorsqu'on a affaire à des nitramines non substituées ou peu substituées, on peut supposer que le groupe « nitro » émigre dans le noyau et que la formation de la nitrosamine est ainsi évitée.

Quelques observations ont fait supposer qu'il se forme dans la réaction un produit intermédiaire, peut-être un isomère, mais il n'a pas été possible par les méthodes connues actuellement de le déterminer exactement.

On trouvera tous les détails concernant ces recherches dans le mémoire original (*Thèse inaugurale*, n° 479, Genève, 1912, par Franz Liebl) (1).

Nous tenons à remercier à cette place M. le Professeur A. Haüptli, de Winterthur, qui nous a aidés d'une manière très obligeante pour l'analyse des gaz.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Genève.)

(1) Nous profitons de l'occasion de cette publication pour rectifier une faute d'impression qui s'est glissée dans la thèse citée. Les titres et formules développées, au bas des pages 62 et 63, ont été malheureusement intervertis. Il s'agit page 62 de la dinitro-éthoxy-*p*-méthylnitramine et page 63 de la dinitro-éthoxy-*o*-méthylnitramine.

N° 72. — Notes sur les huiles essentielles (1). — III. Essence de basilic ; par M. Gustave LALOUE.

(17.4.1912).

Le basilic, suivant M. E. G. Camus (2), est originaire de l'Inde, où il jouit d'une grande popularité. L'huile essentielle de basilic semble avoir été distillée dès le milieu du XVIe siècle.

Depuis fort longtemps, on en cultive à Grasse (Alpes-Maritimes) une variété dite « blanche à feuille ordinaire » et une autre dite « rouge à feuille ordinaire ». J'ai eu l'occasion d'étudier, il y a quelques années déjà, en commun avec M. Charabot (3), l'essence fournie par la première de ces plantes, à divers stades de son développement.

On connaît cependant, dans la même région, quelques autres modifications, parmi lesquelles deux, se rapportant à la variété blanche, avaient retenu mon attention, en raison de la finesse de leur parfum : l'une est à feuilles frisées et assez petites, l'autre, au contraire, à feuilles très larges, au point qu'elle a été communément appelée variété à « feuilles de laitue ».

Ces deux dernières sortes ne sont pas cultivées jusqu'ici pour l'industrie de la parfumerie.

Les quatre variétés dont j'ai examiné l'essence appartiennent bien au genre *Ocimum* L. Leurs noms botaniques sont :

Pour la blanche à feuille ordinaire : *Ocimum basilicum*, var. *thyrsiflorum* BENTHAM.

Pour la rouge à feuille ordinaire : *Ocimum basilicum*, var. *purpurascens* BENTHAM.

Pour la blanche à feuille de laitue : *Ocimum basilicum*, var. *album* BENTHAM.

Pour la blanche à feuille frisée : *Ocimum basilicum*, var. *crispum* E. G. CAMUS.

Mon but était de rechercher laquelle de ces quatre variétés présente le plus d'avantages, à la fois pour le producteur et pour le distillateur. En vue d'établir les rendements en plantes et en

(1) Pour les notes I et II, voy. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 7, p. 1101 et 1107.

(2) A la demande de MM. Roure-Bertrand fils, M. et Mlle Camus ont bien voulu se charger d'une étude botanique très complète des variétés de basilics cultivés dont il sera question dans la présente note. Pour les détails de cette étude, je renvoie au *Bulletin scientifique et industriel* de la Maison Roure-Bertrand fils (3), t. 2, p. 22.

(3) CHARABOT et LALOUE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 236 et 585 ; 1905.

essence, et de comparer ensuite les produits de distillation, les quatre variétés en question ont donc été cultivées dans les champs d'expérience de la maison Roure-Bertrand fils, à Grasse.

J'ai pu me rendre compte très nettement que c'est la variété à feuille frisée (var. *crispum* E. G. Camus) qui présente le plus d'intérêt.

C'est cette variété, en effet, qui donne à la distillation le plus fort rendement en huile essentielle et, pour le producteur, elle a l'avantage d'être très fournie et de ne pas perdre, avant l'époque de la maturité, les feuilles situées à la base du pied, contrairement à ce qui arrive souvent pour les variétés ordinaires, blanche ou rouge, et toujours pour la variété à larges feuilles.

Il s'en suit que le poids de la récolte, pour une superficie donnée, est aussi grand que pour les variétés cultivées jusqu'ici pour l'industrie et que le distillateur, trouvant un rendement en essence un peu plus élevé, peut payer la matière première à un meilleur prix.

Toutes les autres variétés sont moins avantageuses pour le distillateur; voici les rendements en essence obtenus, par ordre croissant :

Variété rouge à feuille ordinaire	0,0370 %
— blanche à feuille de laitue.....	0,0780
— — ordinaire	0,0855
— — frisée	0,1285

J'ai déterminé les caractères physiques et chimiques de l'essence de ces quatre variétés et réuni les résultats dans le tableau ci-contre. J'ai aussi indiqué les caractères observés pour les variétés blanche à feuille ordinaire et rouge à feuille ordinaire, extraites à l'usine Roure-Bertrand fils, au cours de la même campagne de distillation, et provenant de plantes achetées à divers producteurs.

L'examen de ces chiffres permet de se rendre compte que les différences sont peu sensibles d'une essence à l'autre.

Comme odeur, l'essence extraite de la variété à feuille frisée ne le cède en rien à celle provenant de la variété ordinaire.

L'essence extraite de la variété à feuille de laitue donne une solution légèrement trouble avec l'alcool à 70° ; toutes les autres essences de basilic examinées donnent, au contraire, des solutions limpides par mélange avec 2 à 3 volumes et plus de cet alcool.

Le dosage de l'estragol, basé sur la détermination des groupements méthoxyliques, selon Zeisel, ne m'a pas permis non plus

CARACTÈRES ANALYTIQUES.	PLANTES CULTIVÉES A L'USINE.				PLANTES ACHETÉES.	
	VARIÉTÉ A FEUILLE				VARIÉTÉ	
	ordinaire.	frisée.	de laitue.	rouge.	blanche.	rouge.
Poids spécifique à 15°	0,9168	0,9123	0,8975	0,8959	0,9125	0,9100
Déviation polarimétrique (l = 100 mm.)	— 10°52′	— 10°30′	— 12°54′	— 13°52′	— 11°28′	— 10°14′
Déviation de l'essence acétylée	+ 1°36′	+ 0°30′	+ 0°2′	+ 1°52′	+ 1°34′	+ 3°28′
Indice de réfraction à 20°	1,488	1,484	1,479	1,477	1,484	1,477
Indice d'acidité	2,8	2,1	0,7	3,5	1,4	2,1
Coefficient de saponification	5,6	4,9	7,0	9,8	3,5	7,7
Teneur en éthers, calculée en acétate de linalyle	1,96 %	1,71 %	2,45 %	3,43 %	1,22 %	2,68 %
Coefficient de saponification de l'essence acétylée	116,9	116,9	130,2	126,7	114,8	117,6
Teneur en alcools, calculée en linalol	35,19 %	35,19 %	39,66 %	38,46 %	34,50 %	35,13 %

d'établir une différence sensible entre les quatre essences considérées ; la teneur en estragol est, pour chaque échantillon, voisine de 55 0/0. Je me suis servi, pour le dosage des méthoxyles, de l'appareil très pratique décrit, il y a quelques années, par M. Decker (1).

Il résulte de mon étude comparative des divers basilics, que je puis recommander pour la culture la variété à feuille frisée, de préférence à toutes les autres variétés, comme présentant le plus d'intérêt à tous les points de vue.

(Travail fait au Laboratoire de recherches de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse.)

N° 73. — Sur le rôle capital du manganèse dans la production des conidies de l'Aspergillus niger ; par M. Gabriel BERTRAND.

(25.4.1912).

Au cours de ses belles recherches sur le développement de l'*Aspergillus niger*, Raulin a mis en évidence le rôle favorable exercé par une petite quantité de fer sur l'accroissement global de la plante : la dose de 10 milligr. de ce métal, à l'état de sulfate dans un litre de liquide approprié, lui a fourni les meilleures récoltes. Raulin n'a pas étudié le mode d'action du fer ; il semble néanmoins lui attribuer un rôle spécial dans la formation des spores ou, plus exactement, des conidies. « En l'absence des sels de fer, fait-il, en effet, remarquer, les spores se forment de plus en plus péniblement à mesure que le liquide d'où elles naissent a déjà produit un plus grand nombre de récoltes (2). »

Cette remarque a récemment attiré l'attention de Sauton et l'a conduit à diverses expériences à la suite desquelles il a cru pouvoir lier définitivement la production des conidies à la présence du fer (3).

Une telle conclusion dépassait la portée des résultats obtenus. Reprenant les expériences, en collaboration avec Sauton, Javillier a reconnu que le phénomène de la formation des conidies était plus complexe et dépendait à la fois, mais d'une manière différente, de la présence du fer et de celle du zinc. Lorsque, en effet, on ajoutait les deux métaux à la dose habituelle de 1/100.000, le

(1) H. Decker, *D. ch. G.*, t. **36**, p. 2895 ; 1903.
(2) *Thèse de doct. ès sciences*, p. 186, Paris, 1870.
(3) (*C. R.*, t. **151**, p. 241 ; 1911 et *Ann. Inst. Pasteur*, t. **25**, p. 922 ; 1911

conidies apparaissaient normalement et, si on n'ajoutait que du zinc, la plante restait stérile; mais si on ne mettait ni fer, ni zinc, les conidies se produisaient au moins aussi vite qu'en présence de fer seul. D'où cette nouvelle mais évidente conclusion que le fer n'est pas, comme il paraissait d'abord, l'élément indispensable à la sporulation (1).

Ces curieux résultats trouvent leur explication dans certaines expériences que je poursuis actuellement à propos du rôle biologique du manganèse et que je vais résumer.

Je rappellerai, tout d'abord, combien il est difficile d'obtenir les sels minéraux et les produits organiques indispensables à la culture de l'*Aspergillus niger* dans un état de pureté suffisant lorsqu'il s'agit d'expériences précises sur l'intervention biologique du manganèse. J'ai donné une mesure de cette difficulté dans les recherches que j'ai faites avec Javillier sur l'influence combinée du manganèse et du zinc sur la végétation (2), une meilleure encore dans celles que je viens de publier sur l'extraordinaire sensibilité de l'*Aspergillus niger* vis-à-vis du manganèse (3).

Dans la première de ces recherches, nous avions, Javillier et moi, employé des doses relativement grandes de manganèse, élément dont nous voulions connaître alors la proportion optimale, et les milieux nutritifs qui nous servaient de témoins renfermaient encore, malgré toutes les précautions, à peu près 1/500 de milligramme de manganèse par litre. Dans ces conditions, nous avions observé déjà que « le manganèse possède une action qui, sans être très marquée, est cependant sensible sur la formation des conidies, autant qu'on en pouvait juger par la coloration des cultures. Les *Aspergillus* cultivés sur des doses moyennes de ce métal (1/25.000 à 1/1000) étaient, à l'arrêt des cultures, sensiblement plus noirs que les *Aspergillus* témoins, d'une part, et les *Aspergillus* plus riches en manganèse, d'autre part ».

J'ai réussi depuis, comme on l'a vu (4), à purifier d'une façon beaucoup plus parfaite toutes les substances nutritives et à opérer dans des conditions où l'influence du manganèse peut être étudiée avec une très grande précision. J'ai reconnu alors qu'en présence des doses habituelles (1/100.000) de zinc et de fer, mais en l'absence de manganèse, il n'y a pas de formation de conidies par

(1) *C. R.*, t. **153**, p. 1177; 1911.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **11**, p. 212 et p. 347; (1912).
(3) *Ibid.*, p. 400; 1912.
(4) Dernière citation.

l'*Aspergillus niger* : les colonies restent indépendantes les unes des autres, contractées et de couleur blanche.

Si, en outre du zinc et du fer, on ajoute une trace de manganèse, on obtient, au contraire, un beau mycélium, dont la surface, noire et veloutée, est un véritable tapis de conidiophores.

J'ai varié mes expériences en introduisant dans le liquide nutritif soit du saccharose, soit de l'acide succinique, comme source de carbone; en prenant les conidies soit de la race banale, spontanée, soit d'une race particulière au laboratoire, très sensible au zinc, pour les ensemencements ; enfin, en essayant des doses diverses de zinc et de manganèse. Les résultats ainsi obtenus me permettent de formuler les conclusions générales suivantes :

Le fer, le manganèse, le zinc et, sans doute, tous les éléments nutritifs, agissent synergiquement sur la croissance et sur la formation des conidies de l'*Aspergillus niger*.

Lorqu'un de ces éléments vient à manquer ou, tout au moins, à se raréfier beaucoup, la plante se développe à peine, elle ne produit, en conséquence, presque pas de matière organique.

Quel que soit l'état de développement, si la proportion de manganèse passée dans la matière organique est trop minime, la plante reste stérile; elle se recouvre, au contraire, de conidies, si la quantité de manganèse absorbée par le mycélium atteint une proportion suffisante.

Ainsi, il y a un rapport entre le manganèse, d'une part, le fer et le zinc, d'une autre, qui suffit à la croissance de l'*Aspergillus*, mais qui ne permet pas le développement des organes de reproduction.

Ces conclusions générales permettent de comprendre ce qui se passe dans les cas différents de la culture de l'*Aspergillus niger*, y compris ceux des expériences antérieurement publiées. Lorsqu'on n'opère pas avec des substances suffisamment pures, et j'ai rappelé combien cette condition est difficile à remplir, les très minimes quantités de manganèse introduites dans les milieux nutritifs peuvent suffire, en présence du fer et du zinc, pour obtenir des mycéliums abondants, mais sans conidies. Une nouvelle quantité de manganèse ajoutée alors, soit intentionnellement, soit comme impureté du sulfate ferreux, lequel en renferme toujours (1), détermine la sporulation. Lorsque, au contraire, dans le

(1) J'ai dosé dans les échantillons de sulfate ferreux les plus purs que j'ai pu me procurer en France et en Allemagne de 0,2 à 0,5 milligrammes de manganèse par gramme de sel. Pour ce dosage, j'ai opéré directement sur le sul-

même milieu nutritif, on n'ajoute ni fer, ni zinc, ou seulement du fer ou du zinc, les mycéliums qui prennent naissance sont si réduits que le rapport du manganèse introduit, volontairement ou non, au poids de matière organique formée peut être suffisant à la production des conidies.

Ces recherches, établissant des relations entre le fer, le manganèse et le zinc dans l'équilibre des fonctions physiologiques de l'*Aspergillus niger* sont remarquables à plus d'un point de vue. Non seulement elles nous fournissent un exemple très net de l'existence d'éléments dominateurs de certaines fonctions biologiques, mais elles nous portent à considérer cette notion, importante et rarement envisagée, sous un aspect nouveau. Sans doute l'iode, dans l'action complexe de la glande thyroïde, le fer et le cuivre, dans le rôle convoyeur d'oxygène du sang chez divers animaux, possèdent le caractère d'éléments dominateurs puisqu'ils font partie intégrante soit de la thyroïdine, soit de l'hémoglobine ou de l'hémocyanine, mais la vie devient rapidement impossible chez les animaux privés de leur glande thyroïde ou de leur sang, tandis que l'*Aspergillus niger* peut se développer admirablement sans formation de conidies. Dans le cas des animaux considérés, l'iode, le fer ou le cuivre dominent plus qu'une fonction physiologique, ils dominent la vie tout entière de l'individu ; dans celui de l'*Aspergillus*, le manganèse, indispensable aussi au développement général de l'individu, conditionne en outre, une fonction de résistance temporaire et de propagation, nécessaire seulement à l'espèce.

Les mêmes recherches, jointes d'ailleurs à celles que j'ai déjà citées dans ce mémoire, font ressortir d'une manière frappante la synergie des éléments constitutifs de la matière vivante. A des proportions diverses, grandes ou petites, tous ces éléments sont nécessaires, tous concourent à la formation, au moins globale, des liquides et des tissus dont l'individu se compose. L'insuffisance d'un seul de ces éléments peut entraîner la diminution de tous les autres et provoquer, par suite, un arrêt général de la croissance. Ainsi consolidé par l'expérience directe, le principe de la synergie des éléments dans l'édification de l'organisme prend une grande importance au point de vue du choix de certaines

fate ferreux, suivant la méthode que j'ai décrite antérieurement (*Bull. Soc. chim.*, (4), t. 9, p. 361; 1911), mais en ajoutant un peu plus de persulfate de potassium et, afin d'atténuer la coloration jaune du composé ferrique, un gramme de phosphate acide de potassium.

médications, de l'établissement des régimes, du choix et du dosage des engrais.

Enfin, la modification profonde apportée dans le cycle évolutif de l'*Aspergillus niger* par un minime changement dans la quantité de manganèse mise à la disposition de cette plante apporte un argument bien digne d'être pris en considération dans la recherche des causes de la subordination des processus fonctionnels chez les êtres vivants.

N° 74. — Sur les pigments mélaniques d'origine animale ; par M. Ross Aiken GORTNER.

(23.4.1912).

Dans une note récente (1), M. Piettre discute les pigments mélaniques et critique les méthodes chimiques ordinaires qui sont employées pour isoler les pigments. Je suis tout à fait d'accord avec sa critique sur l'emploi de bases ou d'acides forts et j'ai déjà publié une observation semblable dans mes *Studies on Melanin I. The Effect of Alkali on Melanin* (2). M. Piettre annonce aussi qu'il a trouvé que le pigment mélanique des tumeurs sarcomateuses du cheval se compose de deux parties : un groupe albuminoïde que l'hydrolyse permet d'isoler, et un noyau pigmentaire plus condensé, d'un noir jais, insoluble dans les acides, très soluble dans les alcalis.

Je veux appeler l'attention sur le fait que cette annonce de M. Piettre est une confirmation de mes résultats (3), qui étaient publiés quelques mois avant la note de M. Piettre. En travaillant avec la laine noire, j'ai isolé un pigment mélanique qui est soluble dans les alcalis et les acides dilués (N/10, ou moins) et j'ai trouvé que quand ce pigment est hydrolysé par des acides forts, à peu près 90 0/0 de la molécule pigmentaire sont obtenus sous forme d'acides amidés, et que les 10 0/0 restants constituent un pigment nouveau très soluble dans les alcalis et insoluble dans les acides.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

160 gr. de laine noire ont été bouillis pendant trois heures avec 3.000 cc. de NaOH à 0,2 0/0. Le liquide noir a été filtré, et l'opé-

(1) Piettre, *C. R.*, t. 153, p. 782, octobre 1911.
(2) Gortner, *Journ. Biol. Ch.*, t. 8, p. 341-363, octobre 1910.
(3) Gortner, *Journ. Biol. Ch.*, t. 9, p. 355, juin 1911.

ration a été répétée jusqu'à ce que toute la laine fut dissoute. A chaque filtrat, j'ai ensuite ajouté 100 cc. d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,19 pour précipiter le pigment. Le liquide surnageant a été ensuite enlevé avec un siphon et le pigment a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 0/0. Le pigment a été alors chauffé avec 1.000 cc. d'acide chlorhydrique N/20. Le pigment des extractions 1, 2 et 3 se dissout complètement en formant des solutions noir jais, desquelles le pigment précipite par l'addition d'un excès d'acide, par neutralisation ou par addition des sels des métaux lourds. Les solutions des extractions 1, 2 et 3 ont été réunies, filtrées, précipitées par l'addition de 100 cc. HCl d'une densité de 1,19, et le liquide surnageant enlevé avec un siphon. Le pigment a été ensuite dissous dans 300 cc. d'acide acétique à 50 0/0 et dialysé contre l'eau distillée, jusqu'à ce qu'il fût débarrassé d'acides et de chlorures. Ce procédé a précipité le pigment qui fut filtré, séché à 100° et extrait dans un appareil de Soxhlet avec CS^2, l'alcool éthylique et l'éther.

Le pigment, quand il est récemment précipité, est très soluble dans les acides dilués et dans les alcalis formant des solutions noir jais. Quand il a été séché par la chaleur, le groupe albuminoïde est tellement coagulé que la solution subséquente est très incomplète. J'ai désigné ailleurs les pigments de ce type comme des « mélano-protéines » (1), c'est-à-dire des albumines dans lesquelles une partie de la molécule est modifiée de telle sorte qu'elle possède ces traits caractéristiques qui sont ordinairement attribués aux mélanines (2).

Analyse. — 0gr,1642 de subst. ont donné 0gr,3177 de CO^2 et 0gr,1069 de H^2O; 0gr,1248 de subst. ont donné 0gr,2403 de CO^2 et 0gr,0811 de H^2O; 0gr,1312 de subst. ont dégagé 16 cc. de N mesuré à 26° sous 763 mm.; 0gr,1010 de subst. ont dégagé 12cc,1 de N mesuré à 23°,5 sous 761 mm.; 0gr,3967 de subst. ont donné 0gr,0862 de $BaSO^4$; 0gr,1217 de subst. ont donné 0gr,0410 de $BaSO^4$. Le pigment mélanique ne contenait pas de cendre. — Trouvé : C 0/0, 52.70 et 52.51; H, 7.29 et 7.28; N, 13.59 et 13.16; S, 1.35 et 1.32.

Effet de l'hydrolyse. — 20 gr. de cette « mélano-protéine » ont été bouillis pendant 30 minutes avec de l'acide chlorhydrique d'une

(1) GORTNER, *Journ. Biol. Ch.*, t. 9, p. 355; 1911. *Bioch. Bull.*, t. 1, p. 207; 1912.

(2) J'ai dernièrement observé que ces pigments solubles dans l'acide sont eux-mêmes les produits de la décomposition d'une molécule albuminoïde plus complexe, qui est insoluble dans les acides; mais jusqu'à présent je n'ai pas de données analytiques sur ce type nouveau de pigments. C'est, cependant, une « mélano-protéine ».

densité de 1,19. La solution a été ensuite diluée et filtrée; 2gr,10 d'un nouveau pigment noir sont restés sur le filtre. Ce pigment nouveau est insoluble dans les acides et très soluble dans les alcalis. Le pigment a été complètement lavé, séché et extrait avec CS^2, l'alcool éthylique absolu et l'éther.

Analyse (1). — 0gr,1744 de subst. ont donné 0gr,0577 de H^2O et 0gr,3644 de CO^2; 0gr,1492 de subst. ont donné 0gr,0540 de H^2O et 0gr,3136 de CO^2; 0gr,2257 de subst. ont dégagé 16cc,9 de N mesuré à 20° sous 754 mm.; 0gr,2425 de subst. ont dégagé 17cc,6 de N mesuré à 22° sous 770 mm.; 0gr,3035 de subst. ont donné 0gr,0437 de $BaSO^4$. — Trouvé, les cendres déduites (cendres 0.80 0/0), C 0/0, 57.58 et 57.78; H, 3.74 et 4.09; N, 8.56 et 8.40; S, 1.97.

Dans la solution contenant les acides amidés, j'ai identifié la tyrosine (1,5 0/0), la lysine et l'arginine.

Gold Spring Harbor, New-York, Etats-Unis, 3 avril 1912.

The Carnegie Institution of Washington.

BIBLIOGRAPHIE

Le lait, par **L. VILLAIN** et **F. PETIT**. — 1 vol. in-16 de 167 pages. Dunot et Pinat, éditeurs. Paris 1912.

Ce petit livre sur le lait porte comme sous-titre : production, composition, altération, réglementation, constatation de la fraude, jurisprudence ; manuel pratique à l'usage des agents de prélèvement et des producteurs. Le plan et le but sont clairement exprimés dans ces lignes. Le souci de mettre en garde contre les falsifications possibles, et en même temps d'indiquer au fur et à mesure les sanctions pénales destinées à réprimer ces fraudes, domine évidemment dans l'ouvrage ; ceci ne saurait étonner, puisqu'il ne s'adresse pas uniquement à des chimistes, mais surtout aux personnes qui peuvent avoir à examiner des laits suspects, à en faire exécuter ou en contrôler le prélèvement. Les indications données à ce sujet sont précises et tout chimiste qui s'occupe d'analyses les lira avec intérêt. F. THOMAS.

(1) Les chiffres de cette analyse sont voisins de ceux que donne la « mélano-humine » noire qui est obtenue par l'hydrolyse acide de la laine noire (acide sulfurique à 25 0/0), mais la proportion d'azote est notablement différente. « *Mélano-humine* » : C 0/0, 57.81 ; H, 4.40 ; N, 5.50 ; S, 1.75.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Essai de cosmologie rationnelle ; J. A. LE BEL (*J. Ch. ph.*, t. 9. p. 559-577; 10.1911). — Théorie du système cosmique s'appuyant sur la nécessité absolue d'un cycle et admettant que l'univers cosmique a fonctionné et fonctionnera indéfiniment par ses propres moyens. On en conclut que la chaleur perdue par les étoiles leur fait retour sous une forme quelconque.

A. BOUCHONNET.

Index des systèmes binaires étudiés par l'analyse thermique dont un composant au moins est un corps organique ; B. N. MENSCHUTKIN (*J. Ch. ph.*, t. 9, p. 641-652 ; 10.1911).

A. BOUCHONNET.

Sur les systèmes binaires dont un composant est un corps organique et l'autre un sel minéral ; B. N. MENSCHUTKIN (*J. Ch. ph.*, t. 9, p. 538-558 ; 10.1911). — Voir *Bull.* (4), t. 8, p. 244, 254).

A. BOUCHONNET.

Complexité moléculaire dans l'état liquide ; Ph. A. GUYE (*J. Ch. ph.*, t. 9, p. 505-518 ; 10.1911). — Les relations entre le poids mol. et la tension superficielle (ou les constantes capillaires) ne peuvent donner en réalité que le poids mol. dans la couche superficielle ; celui-ci ne se confond avec le poids mol. dans la masse intérieure du liquide que si la couche superficielle n'est le siège ni d'une polymérisation, ni d'une dissociation. Toutes les relations donnant le poids mol. d'un liquide en fonction de la T d'ébull. (ou de la T critique) et d'une autre propriété du liquide (règles de Trouton, de Longinescu, de D. Berthelot, Batchinski) conduisent à des valeurs du poids mol. qui sont généralement intermédiaires entre la grandeur mol. dans la masse intérieure du liquide et dans la couche superficielle. Les résultats ne sont corrects que si cette couche superficielle n'est le siège ni d'une polymérisation, ni d'une dissociation. Les propriétés physiques les plus rationnelles à utiliser pour déterminer exactement la grandeur mol. dans la phase liquide doivent être indépendantes des pi

priétés de la couche superficielle ; il y a lieu d'exclure la tension superficielle, le point d'ébull., les tensions de vapeur, les chaleurs latentes de vaporisation ; on doit utiliser la densité, les coefficients de dilatation et de compressibilité, les viscosités.

A. BOUCHONNET.

Sur la solubilité des sels difficilement solubles ; M. PRUD'HOMME (*J. Ch. ph.*, t. **9**, p. 519-537 ; 10.1911). — L'auteur donne la formule empirique :

$$v = 0,904\left(\frac{\Lambda v - 1}{10^3 x}\right)^{1,086}$$

(Λv est la conductibilité mol. ou équivalente d'un électrolyte, x, sa conductibilité ; v, la dilution mol. ou équivalente en litres), pour le calcul des solubilités, notamment : pour la détermination d'une dilution très grande où l'ionisation est très voisine de l'ionisation totale, pour la relation entre les conductibilités mol. limites et les dilutions corresp. et pour la détermination de la solubilité des sels difficilement solubles.

A. BOUCHONNET.

Sur le rayonnement du manchon Auer et des corps amorphes en général ; A. FOIX (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **23**, p. 281-347 ; 7.1911).

A. BOUCHONNET.

Recherches expérimentales sur le thermocalorimètre ; R. MELLECŒUR (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **23**, p. 556-566 ; 8.1911).

A. BOUCHONNET.

Contribution à l'étude des dérivés halogénés et oxyhalogénés du thorium ; Ed. CHAUVENET (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **23**, p. 425-491 ; 8.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 39, 78, 374, 393 ; t. **9**, p. 851.

A. BOUCHONNET.

Recherches sur les cétones-alcools β α.α-dialcoylés ; E. BLAISE et I. HERMAN (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **23**, p. 522-545 ; 8.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 160.

A. BOUCHONNET.

Sur la condensation de l'éther acétique avec ses homologues supérieurs ; A. WAHL (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **23**, p. 545-556 ; 8.1911). — Contrairement à ce qui est admis jusqu'ici, la condensation de l'éther acétique avec ses homologues supérieurs sous l'influence du Na est possible. Si ce procédé ne con-

s à la préparation du propionylacétate d'éthyle, il permet sformer l'éther butyrique en butyrylacétate avec un R' le 20 0/0. A. BOUCHONNET.

ibution à l'étude de l'anthestérol ; T. KLOBB (*Ann. Phys.* (8), t. 23, p. 134-144 ; 7.1911. — Voir *Bull.* (4), t. 9, A. BOUCHONNET.

métrie physico-chimique. Précipitations suivies par les ices de potentiel : P. DUTOIT et G. von WEISSE (*J. Ch.* , p. 578-607 ; 10.1911). — Les titrages avec l'électromètre indicateur sont sujets à des causes d'erreur. Si nette que flexion de la courbe de pptation, elle ne correspond pas ; au point final théorique de la réaction ; il faut déterminer : stances étrangères susceptibles de déplacer le point on, la densité minima du courant auxiliaire à l'électrode, uelle on obtient encore une bonne inflexion, la D de courant de laquelle l'inflexion est déplacée, les concentrations les rorables pour une analyse précise. Les mêmes causes observées lors du titrage des sels de Cu par le ferro- se retrouvent dans tous les titrages, mais à un degré très : plus le ppté est absorbant, plus le titrage est sensible iations des conditions de l'expérience. A. BOUCHONNET.

ge et séparation des halogénures ; P. DUTOIT et WEISSE (*J. Ch. ph.*, t. 9, p. 630-540 ; 10.1911). — Le des halogénures par la méthode des différences de poten- duit à des résultats exacts, quelle que soit la concentration l. à analyser. Les titrages sont encore rigoureux lorsqu'il e liquides contenant 10-20 mgr. de chlorures par litre, ou antité encore plus faible de bromures ou d'iodures. Le l'un mélange d'halogénures fournit deux résultats analy- La première inflexion se produit après la pptation des , la seconde après la pptation de tous les halogénures. Il ible de doser avec précision les iodures dans une solution nt un énorme excès de chlorures ou bromures. On peut er cette méthode à des cas spéciaux : dosage des iodures rine, des chlorures dans les chlorates. A. BOUCHONNET.

ges du cuivre et de l'argent ; P. DUTOIT et G. von E (*J. Ch. ph.*, t. 9, p. 608-629 ; 10.1911). — La méthode férences de potentiel permet de doser exactement Cu et Ag

à l'état de sulfures dans des solutions contenant au moins $0^{gr},02$ de métal par litre, à condition : que la sol. en examen soit neutralisée par la soude, puis acidulée par l'ac. acétique, que l'intensité du courant auxiliaire soit très faible ($< 10^{-4}$ ampères), que le sulfure alcalin servant de réactif soit très pur et que sa normalité soit fixée par comparaison avec les sol. de cuivre (pour le dosage du Cu) ou d'Ag (pour le dosage de l'Ag) de titre connu. Le dosage de traces de Cu ou d'Ag de $0^{gr},001$ à 0,002 de métal par litre est encore possible, moyennant certaines précautions. A. BOUCHONNET.

Recherche du sulfure de carbone dans les huiles ; E. MILLIAU (*C. R.*, t. **153**, p. 1021-1023; 11.1911). — L'auteur décrit 2 procédés, l'un à l'acétate de Pb, l'autre à l'huile de Capoc sur le produit de la distillation des huiles avec l'alc. amylique, permettant de déceler d'une manière certaine la présence de CS^2 dans les huiles de graissage. ARTHUS.

Le fer est-il indispensable à la formation des conidies de l'Aspergillus niger ; M. JAVILLIER et B. SAUTON (*C. R.*, t. **153**, p. 1177-1179 ; 12.1911).

Atmolyse et atmolyseur ; R. DUBOIS (*C. R.*, t. **153**, p. 1180-1183 ; 12.1911).

Sur les substances solubles qu'on rencontre dans le plasma des tubercules de pommes de terre ; G. ANDRÉ (*C. R.*, t. **153**, p. 1234-1236 ; 12.1911).

Influence du chlorhydrate de triméthylamine sur les échanges nutritifs ; DESGREZ, P. REGNIER, R. MOAG (*C. R.*, t. **153**, p. 1238-1241 ; 12.1911).

De l'action des sels sur la coagulation du sang ; C. GESSARD (*C. R.*, t. **153**, p. 1241-1243 ; 12.1911).

Etude sur la coagulation de l'albumine par la chaleur. Conséquences au point de vue du dosage de l'albumine urinaire ; L. VALLERY (*C. R.*, t. **153**, p. 1243-1244 ; 12.1911). — La coagulation de l'albumine par la chaleur en présence des acides et des électrolytes employés couramment n'est pas complète. Le réactif de Tanret, par contre, la précipite totalement.

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMPTE RENDU DE LA SESSION DU CONSEIL DE L'ASSOCIATION INTERNATIONALE DES SOCIÉTÉS CHIMIQUES TENUE A BERLIN LE 11 AVRIL 1912

Séance du jeudi 11 avril 1912, 9 h. 1/2.

Sont présents :

a) membres du Conseil, ayant voix délibérative, MM. W. Ostwald, *président*; H. Wichelhaus, *vice-président*; P. Jacobson, *secrétaire général*, délégués de la Société chimique de Berlin ; A. W. Crossley, P. F. Frankland, W. Ramsay, délégués de la Société chimique de Londres ; A. Béhal, A. Haller, M. Hanriot, délégués de la Société chimique de France ; Fr. Fichter, Ph. A. Guye, A. Werner, délégués de la Société chimique de Suisse ; W. A. Noyes, délégué de la Société chimique américaine ; N. S. Kurnakow, L. A. Tschugaeff, P. J. Walden, délégués de la Société chimique russe.

b) Comme représentants des Sociétés affiliées, avec voix consultative, MM. Ch. Marie, pour la Société de Chimie-Physique, Paris; Fr. Auerbach, pour la Bunsengesellschaft ; E. Cohen, pour l'Union chimique des Pays-Bas ; H. Goldschmidt, pour le groupe chimique de l'Union polytechnique de Christiania ; E. Biilmann, pour la Société chimique de Copenhague.

Se sont fait excuser les membres du Conseil suivants : MM. Carrara, Oglialoro, Paterno, de la Société chimique italienne; Day, Richards, de la Société chimique américaine.

M. Ostwald, président de l'Association, préside la séance. Il salue les membres du Conseil, au nom des délégués de la Société chimique allemande, et salue de même les représentants des Sociétés affiliées ayant voix consultative (1). Le Président propose

(1) Les Sociétés affiliées sont celles qui font partie de l'Association en vertu de l'article 3 des statuts, mais ne sont pas représentées au Conseil dans le sens indiqué par l'article 4.

que l'on emploie les trois langues, allemande, anglaise et française, et que les délibérations aient lieu le matin et l'après-midi, interrompues par la pause du déjeuner ; elles formeront une seule séance dont le compte rendu sera, si possible, lu au début de la séance du lendemain. (Adopté.)

L'ordre du jour appelle le Rapport sur le développement de l'Association pendant sa première année d'existence, d'avril 1911 à avril 1912 ; ce rapport a été envoyé imprimé aux membres assistant à la session. Le Président en fait le résumé et propose que la Faraday-Société et la Société de physique et de chimie de Madrid, qui n'ont pas répondu jusqu'ici à l'invitation qui leur fut faite d'entrer dans l'Association, y soient encore une fois invitées par le futur bureau. (Adopté.)

Comme il a été décidé, dans la session précédente tenue à Paris, que l'Angleterre serait le pays adopté pour la troisième session, le choix du Président doit, d'après l'article 7 des statuts, se porter sur l'un des trois délégués de la Société chimique de Londres. Ont obtenu :

Sir W. Ramsay, 13 voix ; P. F. Frankland, 1 voix. Il y a eu 2 abstentions.

Sir W. Ramsay est nommé Président et adresse ses remerciements au Conseil.

On aborde ensuite la discussion des propositions relatives à la modification des statuts ou servant à les compléter. Le Secrétaire général rappelle qu'au cours des votes qui eurent lieu par correspondance dans le cours de l'année précédente, plusieurs membres du Conseil ont émis le vœu de voir modifier l'article 4 des statuts de façon que le nombre des délégués envoyés par les diverses Sociétés soit, dans une certaine mesure, en rapport avec le nombre des membres de ces Sociétés. Pour tenir compte de ces désirs le Bureau met en discussion les propositions suivantes :

L'article 4 serait rédigé comme suit : « L'Association est dirigée par un Conseil formé d'un certain nombre de membres. Chaque pays ne peut être représenté au Conseil que par une seule Société chimique qui désignera trois représentants si elle comprend 1000 membres ou plus, deux représentants si elle comprend 500 à 999 membres, un représentant si elle comprend moins de 500 membres. »

L'article 7 deviendrait : « Au début de chaque session le Conseil nomme un Président qui sera en même temps Président de l'Association, mais n'entrera en fonctions qu'à la fin de la session. Le Président sera choisi parmi les délégués des Sociétés qui

d'après l'article 4 des statuts, ont le droit de désigner trois représentants. »

On propose transitoirement : « Les Sociétés qui, en vertu des termes de l'article 4 actuel des statuts, article valable jusqu'en avril 1912, ont le droit de déléguer trois membres, conserveront ce droit jusqu'en décembre 19.., alors même que ces Sociétés comprennent moins de 1000 adhérents. A partir du 10 janvier 19.. les nouvelles dispositions de l'article 4 resteront en vigueur pour toutes les Sociétés. »

Dans la discussion M. Oswald fait ressortir l'avantage de ces propositions : dans les pays où n'existent que des petites sociétés chimiques, celles-ci seront encouragées à se fondre en une seule grande société. Les représentants de la Suisse, MM. Werner et Guye, demandent le maintien des statuts actuels parce que l'Association n'est pas formée par une union de Sociétés, mais de Nations, et, que, dans ce cas, on a toujours soin d'accorder à chaque nation des droits égaux à ceux des autres. D'ailleurs le nombre des membres d'une société n'est pas la mesure de son importance, car dans les diverses sociétés les membres sont admis d'après des points de vue fort différents. Comme il se pourrait qu'au bout d'un certain temps, en gardant les principes actuels, le Conseil devienne trop nombreux pour poursuivre rapidement ses travaux, M. Guye propose d'obvier à cet inconvénient par la proposition suivante :

« Lorsque le Conseil comprendra plus de 30 membres, il désignera un comité exécutif chargé de s'occuper des affaires courantes et pour lequel chaque pays enverra un représentant. »

M. Walden appuie l'opinion des délégués suisses. Le Secrétaire général lit une lettre de M. Oglialoro proposant de considérer le nombre de trois représentants comme un minimum, et de permettre aux sociétés nombreuses l'envoi d'un plus grand nombre de délégués. Après de nouvelles explications de MM. Haller, Ramsay, Guye, Béhal et Cohen, on passe au vote sur le maintien ou le changement du principe même du nombre de 3 représentants par pays, et le Conseil se prononce à l'unanimité pour le maintien ; la proposition de M. Guye pourra être discutée plus tard, lorsqu'il y aura lieu de le faire.

M. Hanriot se préoccupe du mode qu'on emploiera désormais pour accepter d'autres Sociétés. M. Otswald propose que dès l'acceptation d'une Société d'un pays dans l'Association, celle-là *acquiert automatiquement le droit* d'envoyer trois représentants *au Conseil. Par contre, M.* Jacobson demande qu'on vote séparé-

ment sur l'acceptation dans l'Association et au Conseil, car il n'est pas « à priori » certain que la Société choisie soit en même temps celle qui est la plus propre à représenter son pays. M. Noyes propose la nomination d'une commission pour régler ce dernier point, tandis que M. Ostwald propose de charger de ce soin le Président qui sera alors en fonctions. Cette dernière proposition est adoptée comme décision.

M. Frankland propose de changer le vote par correspondance actuellement employé pour l'admission des représentants des Sociétés au Conseil, de façon que cette admission ne puisse être votée que pendant les réunions du Conseil. Prennent part à la discussion MM. Ostwald, Jacobson, Werner, Guye, Frankland et Béhal. M. Jacobson résume les vœux exprimés par la proposition suivante de changement des articles 3, 5 et 12 des statuts actuels :

L'article 3 devriendrait : « Toutes les Sociétés chimiques peuvent faire partie de l'Association après un vote favorable du Conseil (comp. art. 4). Le vote par correspondance est admis dans ce cas. »

Article 5. — On rayera à la fin la phrase suivante : « Le vote par correspondance sera admis dans ce cas. »

L'article 12 deviendrait : « Toute modification aux statuts exigera la présence de la moitié au moins des membres du Conseil. Les décisions seront prises à la majorité des deux tiers des membres votants ».

Ces propositions sont adoptées à l'unanimité, de même que le complément suivant aux statuts, proposé par le Bureau allemand :

Article 13. — « Excepté les cas prévus par les articles 5 et 12, tout vote émis par le Conseil sera valable à la majorité absolue des votants. A égalité de voix, celle du Président est prépondérante. »

Sur une question de M. Auerbach, il est bien établi que les Sociétés affiliées conserveront toujours le droit d'envoyer chacune un représentant ayant voix consultative, aux séances du Conseil.

MM. Cohen (Hollande), Goldschmidt (Norwège) et Bilmann (Danemark) demandent que les Sociétés qu'ils représentent actuellement acquièrent le droit d'envoyer des représentants au Conseil. Leur proposition étant acceptée à l'unanimité, ces trois représentants sont nommés membres du Conseil avec voix délibérative. On accorde de même à l'unanimité la demande écrite de l'Association des chimistes autrichiens, de représenter l'Autriche par l'envoi de délégués, suivant les droits que lui confère l'article 4 des statuts. Enfin le Conseil accueille de même à l'unanimité la demande écrite

faite par la Société chimique de Tokio, de faire partie de l'Association, en vertu de l'article 3.

La séance est suspendue à midi 1/4 et reprise à 3 h. 1/4.

Le Conseil met en délibération les Rapports qui lui ont été envoyés par les Commissions des différentes Sociétés sur les questions suivantes : *nomenclature minérale* ; *nomenclature organique ; désignation des constantes physiques*. L'Allemagne, l'Angleterre, la France, la Suisse, l'Amérique et la Russie ont envoyé des rapports sur ces 3 points. Le Secrétaire général en donne un court résumé. Sur la proposition du Président, on décide de s'occuper d'abord des 2 premiers sujets, remettant à une séance ultérieure la discussion des constantes physico-chimiques. Le Président fait ressortir que la session actuelle doit considérer comme question principale l'organisation du mode d'après lequel seront traitées ces sujets, remettant à plus tard la question des faits eux-mêmes. Prennent part à la discussion, MM. Auerbach, Béhal, Fichter, Guye, Haller, Hanriot, Jacobson, Noyes, Ostwald, Ramsay, Werner et Wichelhaus. De plus, le Secrétaire général lit une lettre de M. Oglialoro, donnant l'opinion de la Société chimique italienne, celle-ci ayant fait trop tard partie de l'Association pour avoir eu le temps de former des Commissions. Dans le courant de cette discussion, les propositions suivantes ont été prises en considération pour la manière future de traiter la question :

1° M. Jacobson propose la nomination d'un Comité international de travail, comprenant, au plus, 10 membres ;

2° M. Ostwald ne pense pas qu'il soit avantageux de centraliser tout de suite le travail ; il pense qu'il y aurait lieu d'encourager jusqu'à la prochaine session, un échange actif d'opinion entre les différentes Commissions nationales, et qui aurait lieu par l'intermédiaire du Bureau anglais qui va entrer en fonctions ;

3° M. Fichter défend le point de vue de la Société suisse : on réunirait en un Congrès international de nomenclature les membres des Commissions nationales ;

4° M. Werner voudrait voir se réunir les Commissions des nomenclatures minérale et organique, de façon à faciliter l'établissement d'un système unitaire de tabulation et de nomenclature de ces deux branches de la chimie ;

5° M. Haller propose de traiter les questions en trois étapes : d'abord la mise au point dans les Commissions nationales, comme l'a proposé M. Ostwald, puis la formation d'un Comité de travail

international, comme le désire M. Jacobson, enfin la délibération définitive au Conseil.

Sur la proposition de M. Guye, la suite de cette délibération est remise à la prochaine séance. On remet également au lendemain la question de l'unification des constantes physico-chimiques ; à ce sujet, M. Ramsay remet à chacun des membres compétents : Auerbach, Cohen, Guye, Marie, Ramsay et Walden, un exemplaire du travail d'ensemble de M. Wilsmore.

Sur une question de M. Auerbach, demandant si, à cette occasion, on prendrait une décision non seulement relative à l'organisation du travail, mais aussi portant sur les faits, le Président répond qu'on ne limitera pas la délibération.

M. Ostwald annonce que les membres de la Commission internationale des poids atomiques, composée de MM. Clarke, Thorpe, Urbain et Ostwald, se sont prononcés pour son union avec l'Association internationale. M. Ostwald est chargé par le Conseil de prier les membres actuels de la Commission internationale des poids atomiques de préparer un statut relatif à sa future organisation, qui devra être présenté au Conseil de l'Association à sa prochaine session. La séance est levée à 5 heures.

Séance du vendredi 12 avril 1912, à 9 h. 3/4.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

La délibération relative à la nomenclature est continuée. Tout d'abord le Président demande si le Conseil maintiendra en activité les Commissions nationales actuelles, ou s'il désire instituer une Commission internationale organisée d'une façon plus stricte.

M. Guye, développant la proposition faite la veille par M. Haller, propose de laisser les Commissions nationales poursuivre leurs travaux pendant une année encore ; elles nommeraient alors chacune un ou plusieurs délégués qui s'assembleraient ensuite pour un échange personnel de vues. A cette occasion, M. le Secrétaire général fait part d'une proposition de M. Bogert (Président de la Section de chimie organique du Congrès international qui aura lieu cette année à Washington-New-York), d'organiser une réunion non-officielle à l'occasion de ce Congrès. M. Noyes appuie cette proposition et s'offre à envoyer des invitations dans ce but à chacun des membres des Commissions.

M. Béhal craint qu'il ne se produise des inconvénients à faire représenter les Commissions nationales au Comité international

futur, par un seul membre, qui ne pourra faire autorité à la fois dans tous les domaines traités. L'assemblée trouve plus avantageux de laisser au futur Bureau du Conseil le soin de s'accorder avec les Commissions nationales, mais pense qu'il est toutefois nécessaire de présenter la prochaine fois aux délibérations du Conseil des sujets mieux mis au point. A ce sujet, les membres français recommandent au Conseil la pratique adoptée dans les Commissions françaises, d'après laquelle les membres du Conseil sont de droit membres de toutes les Commissions de leur pays.

M. Jacobson résume tous ces vœux sous la forme suivante :

Les Commissions nationales sont maintenues. Les Sociétés représentées au Conseil, qui n'en ont pas jusqu'ici élu de Commissions, devront en former. Les travaux des Commissions seront plus strictement mis au point pour être présentés aux délibérations du Conseil. Pour atteindre ce but, les membres des Commissions chargés de présenter ces travaux se mettront en relation avec le Bureau de l'Association. Cette rédaction est admise à l'unanimité. Ont pris encore part à cette discussion MM. Bilmann, Cohen, Crossley, Haller, Hanriot, Ostwald, Ramsay, Walden et Werner.

M. Jacobson craint la confusion qui pourrait aisément se produire si les propositions nouvelles de nomenclature, discutées dans les Commissions nationales, étaient publiées par les journaux scientifiques et par suite employées hâtivement par les auteurs. Il demande qu'on prenne des mesures pour obvier à cet inconvénient. A la suite d'une discussion à laquelle prennent part MM. Béhal, Cohen, Guye, Haller, Hanriot, Ostwald, Tschugaeff, Walden et Werner, la résolution suivante est adoptée à l'unanimité :

Le Conseil exprime le vœu qu'on évite autant que possible d'appliquer les nouvelles propositions de nomenclature avant que la question ne soit définitivement réglée par l'Association. Les auteurs qui auraient des propositions à faire sont priés de les soumettre au jugement des Commissions existantes. On décide, sur la proposition de M. Guye, de prier les Sociétés chimiques de faire connaître cette décision dans leurs Bulletins. On autorisera naturellement, comme par le passé, les auteurs qui découvrent de nouvelles classes de corps, à proposer les dénominations qu'ils jugent utile d'adopter.

Ayant ainsi épuisé la question de nomenclature chimique, le Conseil s'occupe du problème relatif aux constantes physico-chimiques. M. Ostwald fait remarquer que les Sociétés de physique

fondent actuellement une Association internationale. Il considère donc comme prudent d'ajourner toute délibération à ce sujet, et de laisser provisoirement les Commissions nationales continuer leurs travaux. M. Auerbach remarque qu'une grosse part de ce travail est déjà effectuée par la Commission des unités et signes des formules (A. E. F.) de sorte que le Conseil agirait sagement en s'unissant avec l'A. E. F., pour ce travail. Prennent part à cette discussion MM. Auerbach et Ostwald, ainsi que MM. Cohen, Guye, Jacobson, Marie, Ramsay, Walden et Werner ; il en ressort que cette question a déjà tellement été travaillée que les Commissions nationales organisées par le Conseil ne semblent plus utiles, et qu'il serait bien préférable de créer un petit Comité international. Ce point de vue étant adopté à l'unanimité, le Conseil nomme de suite ce Comité formé des membres qui s'intéressent le plus à cette question et comprenant MM. Carrara, Cohen, Day, Goldschmidt, Guye, Ostwald, Ramsay, Richard et Walden. Ce Comité est chargé de s'entendre autant que possible avec les organisations déjà existantes et poursuivant le même but.

Après une suspension de séance, l'Association se préoccupe de nouvelles questions, et tout d'abord, sur la proposition de M. Guye, de l'unification des abréviations du titre des journaux pour les citations. Après une courte discussion à laquelle prennent part MM. Ostwald, Hanriot et Noyes, M. Hanriot propose que M. Guye se mette en relation, au nom de l'Association internationale, avec les rédactions de ces journaux, et leur demande quelles sont les abréviations qu'ils préfèrent pour leur journal. Dans le cas où des confusions seraient à craindre, il s'entendrait avec eux pour les modifications à y apporter ; la liste définitive obtenue serait enfin présentée au Conseil. Cette proposition est adoptée à l'unanimité.

On avait déjà à Paris, en 1911, parlé de l'unification du format des publications scientifiques. Les membres du Conseil ont pris connaissance d'une brochure de M. Ostwald intitulée : « Les formats mondiaux » (Ansbach, 1911) traitant ce sujet à fond. Après une courte discussion à laquelle participent MM. Fichter, Frankland, Guye, Jacobson, Oswald et Ramsay, le Conseil émet à l'unanimité le vœu que toutes les Sociétés chimiques s'efforcent d'éditer leurs publications dans le format mondial 16 × 22^{cm},6 (exemplaire rogné) ou dans un format dérivé de celui-ci. Le Conseil décide à l'unanimité que les publications de l'Association et le compte rendu de la Commission seront faits dans ce format 16 × 22,6. M. Jacobson considère comme nécessaire l'emploi d'un

ormat intermédiaire entre les nos 9 et 10 du format mondial, pour es lexiques.

M. Ostwald porte à la connaissance du Conseil qu'une institution 'est formée en Allemagne, sous le nom de *die Brücke* (*le Pont*), lans le but de faciliter les relations entre les différentes branches lu travail intellectuel. Il suffit à une corporation, pour s'unir à :ette Institution, d'envoyer au « Brücke » les publications relati-;es à son organisation, et de son côté celui-ci lui enverra toutes ses publications. Il n'y a aucun débours à effectuer. La corpora-ion faisant partie du « Brücke » acquiert le droit d'apposer sur ses publications le signe distinctif de cette Institution. M. Os-rwald propose à l'Association de faire partie du « Brücke », ce qui est accepté sans discussion.

On s'occupe, pour terminer, de la question, mise au programme dans la précédente session, de la langue auxiliaire internationale; cette question est discutée à divers points de vue par MM. Béhal, Bilmann, Cohen, Goldschmidt, Guye, Haller, Hanriot, Jacobson, Noyes, Ostwald, Tschugaeff, Walden, Werner et Wilchelhaus ; elle amène à l'adoption de la proposition suivante faite par M. Guye :

Le Conseil nommera une Commission chargée d'étudier d'une manière tout à fait générale de quelle façon on pourrait diminuer les difficultés actuellement existantes dans la littérature scientifique actuelle, par suite de la variété des langues. Chaque Société représentée au Conseil enverra un délégué-conseil pour former cette Commission. Les orateurs qui ont pris part à cette discussion sont priés d'envoyer par écrit leurs points de vue et leurs propositions, qui serviront de base aux futures délibérations de la Commission. La séance est levée à 5 h. 3/4.

Séance du samedi 13 avril 1912, à 9 h. 3/4.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu, mis aux voix et adopté.

Avant d'aborder l'ordre du jour, le Président annonce que les membres des Commissions de nomenclature minérale et organique, actuellement à Berlin, se réuniront pour échanger leurs vues.

Le Président communique au Conseil une lettre envoyée par M. Mourelo, Secrétaire de la Société espagnole de physique et de chimie, et dans laquelle cette Société exprime le vœu d'entrer dans l'Association. Le Président fait remarquer qu'il n'y a pas lieu de

passer au vote à ce sujet puisque le Conseil a lui-même invité cette Société à s'unir à l'Association. La Société espagnole demande, en outre, l'incorporation de sa Commission de nomenclature à la Commission internationale; le Président propose, en outre, de considérer d'ores et déjà cette Société comme représentant l'Espagne, et de lui accorder le droit d'envoyer trois délégués. (Adopté.)

Le Conseil décide que la session prochaine aura lieu en Angleterre vers la mi-septembre 1913, et laisse au Bureau anglais le soin de décider où elle aura lieu (Londres ou environs).

M. Ostwald informe, en outre, officieusement, MM. les membres du Conseil, qu'il s'est longuement entretenu avec M. Ernest Solvay, de Bruxelles, de la fondation éventuelle d'un Institut international de chimie, ou d'un ensemble d'Instituts analogues. M. Solvay a promis, en cas d'entente avec l'organisation de ces Instituts, de contribuer à sa fondation par le don d'une somme de 250.000 fr. Sur la proposition de M. Haller, les membres du Conseil envoient à M. Solvay leurs remerciements pour cette offre généreuse. A ce sujet, M. Ostwald rappelle que, dans sa lettre, la Société espagnole exprime le vœu que cet Institut international soit fondé à Madrid.

M. Cohen propose à l'Association de discuter la question de son union avec le Comité International des « Tables annuelles des constantes physiques et données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie ».

M. Auerbach porte à la connaissance du Conseil, sur l'invitation de M. Le Blanc, président de la Commission allemande pour l'unification des signes des formules physico-chimiques, le vœu suivant : « Le Conseil est prié d'exercer toute l'influence dont il dispose pour que les données relatives aux poids et aux mesures, soient fournies autant que possible en employant le système métrique. »

M. Noyes est chargé par la Société chimique américaine, d'attirer l'attention du Conseil sur une coopération des différentes Sociétés chimiques, relativement aux Extraits. Ces questions sont remises au Bureau anglais.

L'ordre du jour étant épuisé, le Président aborde le dernier point du programme : Rapport sur les frais généraux et dépenses administratives. Le Secrétaire général présente le compte des frais supportés par l'Association dans le courant de l'année et sur ceux qui sont à prévoir pour l'impression et l'envoi du compte rendu des séances.

Rapport sur les frais généraux de l'Association internationale des Sociétés chimiques, du 1er mai 1911, à la fin de la session d'avril 1912.

a) Montant des frais jusqu'au 1er avril, faits et prévus ;

	mk. pf.
Port	123,00
Acide d'écriture	150,00
Papier à lettres et enveloppes	69,50
Imprimés	70,50
Rémunération de travaux d'écriture exécutés pour le Secrétariat	300,00
Total	713,00

b) Evaluation des frais d'impression et d'envoi du Rapport de la session d'avril 1912, comprenant l'impression des rapports des Commissions, environ... 500 mk.

Berlin, 1er avril 1912.

P. Jacobson, *Secrétaire général.*

L'Assemblée approuve le rapport financier et en donne décharge au Secrétaire général. Sur la demande du Secrétaire général, l'Assemblée confirme la répartition des frais entre les Sociétés qui font partie de l'Association depuis le début de cette session d'avril.

MM. Noyes et Walden font quelques remarques au sujet de cette répartition. Sur la proposition de M. Walden, le Bureau futur est prié de délibérer au sujet d'une répartition plus juste et plus régulière de ces frais entre les diverses Sociétés, en modifiant en ce sens l'article 11 des statuts. On décide de faire réimprimer le compte rendu de la session parisienne de l'année dernière en même temps que celui de la session berlinoise actuelle. Ce rapport sera imprimé à 1.500 exemplaires. Chaque membre du Conseil et chaque membre de la Commission en recevra un exemplaire ; chaque Société appartenant à l'Association en recevra 50 exemplaires. Les rapports des Commissions seront adjoints aux comptes-rendus sous forme de résumés composés par le Secrétaire général.

M. Haller demande la rédaction d'une notice historique sur la fondation et le développement de l'Association, et la réimpression de la correspondance qui s'y rapporte. L'Assemblée charge M. Haller de cette rédaction pour la prochaine session du Conseil.

Au sujet de la conservation des actes, le Secrétaire général fait la proposition suivante : « La correspondance de l'Association, d'une session du Conseil à l'autre, sera gardée dans les archives de la Société dont les représentants ont formé le Bureau de l'Association, pendant cet espace de temps. Par contre, l'ensemble total des rapports sur les opérations du Conseil et des Commissions, sera remis à chaque changement de Bureau, à celui qui prend en main la direction des affaires. » (Adopté.)

En ce qui concerne la reproduction du compte-rendu par les organes des Sociétés appartenant à l'Association, le Secrétaire général propose que le Bureau actuel remette aux Sociétés un extrait qu'elles utiliseront suivant leurs besoins. Cette proposition est adoptée par l'Assemblée qui décide, en outre, qu'aucune Société ne devra faire paraître dans son journal, le compte rendu de la session du Conseil avant le 1er juin 1912. Cette interdiction ne s'étend pas à de courts extraits pour les réunions de Sociétés.

Enfin, le Président remercie les membres du Conseil de la session berlinoise de leur active participation et remercie, au nom du Conseil, le Secrétaire général du soin avec lequel il a effectué les travaux préparatoires.

Le Président clôt ici la deuxième session du Conseil de l'Association internationale des Sociétés chimiques.

Au nom des membres présents, M. Haller remercie le Président de la manière avisée et impartiale avec laquelle il a dirigé les débats.

La séance est levée à 11 heures.

Statuts de l'Association internationale des Sociétés chimiques (d'après les décisions du 26 avril 1911 et du 11 avril 1912).

Article premier. — Il est fondé une Association internationale des Sociétés chimiques.

Art. 2. — Le but de l'Association est de former un lien entre les Sociétés chimiques du monde, pour s'occuper des questions ayant un intérêt général et international pour la Chimie.

Art. 3. — Toutes les Sociétés chimiques peuvent faire partie de l'Association après un vote favorable du Conseil (comp. art. 4). Le vote par correspondance est admis dans ce cas.

Art. 4. — L'Association est dirigée par un Conseil formé d'un certain nombre de membres. Chaque pays ne peut être représenté dans le Conseil que par une seule Société chimique, qui désignera trois représentants.

Art. 5. — Le Conseil actuel comprend les délégués des Sociétés fondatrices, c'est-à-dire :

De la Société chimique allemande (*Deutsche chemische Gesellschaft*) ;

De la Société chimique anglaise (*Chemical Society of London*) ;

De la Société chimique française (*Société chimique de France*).

La représentation d'une autre Société dans le Conseil ne pourra être décidée que par celui-ci et à la majorité des deux tiers des votants.

Art. 6. — Le Conseil fixe à chaque réunion le lieu et l'époque de la prochaine session.

Art. 7. — Le Conseil nomme, au début de chaque session, un Président qui est en même temps Président de l'Association, et qui entrera en fonctions à la fin de la session.

Art. 8. — Le Bureau est constitué par le Président, le Vice-Président et le Secrétaire général qui sont les délégués du même pays.

Art. 9. — Le Président est chargé de convoquer le Bureau. Celui-ci veille à l'exécution des décisions prises par le Conseil ; il fixe l'ordre du jour des séances du Conseil et entretient des relations entre les diverses Sociétés. Le Président fait approuver les procès-verbaux des séances. Seul, le procès-verbal de la dernière séance peut être approuvé par correspondance.

Art. 10. — Les moyens d'action de l'Association consistent :

En nomination de Commissions chargées d'étudier les questions qui leur seront soumises par le Conseil.

En Conférences ou Congrès.

En publication dans les journaux des Sociétés affiliées, ou en tout autre mode de publication qu'il conviendra au Conseil de choisir.

Art. 11. — Les frais généraux seront supportés par les Sociétés affiliées au prorata du nombre de leurs membres.

Toutes les dépenses autres que les frais généraux ne seront imputables aux diverses Sociétés que sous réserve d'un engagement personnel de ces Sociétés.

Le Secrétaire général soumettra à chaque session à l'approbation du Conseil le compte-rendu financier de l'exercice écoulé.

Art. 12. — Toute modification aux statuts exigera la présence de la moitié au moins de la totalité des membres du Conseil. Les décisions seront prises à la majorité des deux tiers des membres votants.

Art. 13. — Excepté les cas prévus par les articles 5 et 12, tout vote émis par le Conseil sera valable à la majorité absolue des votants.

A égalité de voix, celle du Président est prépondérante.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1911

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de :

MM. BÉHAL, FREUNDLER, MEUNIER ET POULENC,

du Président et du Secrétaire général.

Messieurs,

La Commission des Finances a l'honneur de soumettre à votre approbation les Comptes de l'Exercice 1911.

Il résulte de ces comptes que la situation financière de la Société est très satisfaisante. En effet, malgré de légères fluctuations dans les recettes, spécialement dans le produit des annonces, les frais afférents aux feuilles supplémentaires, destinées à permettre la mise à jour des extraits du *Bulletin*, ont pu être couverts par la vente d'un nombre de titres inférieur à celui prévu lors du vote de l'Assemblée générale (4,547 fr. 95 au lieu de 10.000 fr.), de sorte que la dépense totale n'excèdera pas beaucoup 10.000 francs (somme prévue 20.000 francs).

Conformément aux statuts, le montant des souscriptions perpétuelles versées en totalité ou partie a été placé en titres nominatifs.

Quant au reste, le budget de 1911 ne présente pas de différences notables avec ceux des exercices précédents.

Le compte *souscriptions industrielles* se solde, défalcation faite de la dépréciation subie par les titres achetés autrefois en remploi des souscriptions, par un excédent de 528 fr. 20, qui sera consacré, après accord avec les donateurs, à couvrir les frais d'une conférence industrielle.

La Commission vous propose d'approuver les comptes ci-annexés, et d'adresser à notre Trésorier des remerciements sincères pour le zèle et le soin avec lesquels il continue à gérer nos finances.

COMPTES DE L'EXERCICE 1911

Recettes ordinaires.

		fr.	c.
Cotisations de 1911 et droits d'entrée		26 975	»
Rentes sur l'État et intérêts des obligations		10 337	63
Compte Bulletin (au total 15 988 fr. 50) :			
Annonces		1 200	»
Abonnements		13 425	»
Vente de tables		513	»
— d'années et de numéros divers, cinquantenaire, conférences		850	50
Total		53 301	13

Recettes extraordinaires.

Souscription du Syndicat des Produits chimiques		100	»
Solde subvention Exposition de Bruxelles		100	»
Prélèvement en 1911 sur les souscriptions industrielles (publication d'extraits)		1 979	25
Don Herran (Prix de chimie organique)		500	»
Prix de la Pharmacie centrale de France		250	»
Souscriptions perpétuelles :			
Nomblot	400 »		
De Vilmorin	400 »		
A. Goris (1er versement)	200 »		
Fraquet (1er —)	200 »		
		1 200	»
A reporter		57 430	38

Report.....		57 430 38
Différence entre le montant du remboursement et le rachat des titres remboursés, soit :		
sur 8 obligations Est.....	569 45	
6 — P.-L.-M.....	442 70	
		1 012 15
Vente de 11 obligations P.-L.-M. pour feuilles supplémentaires du *Bulletin*.....		4 547 95
Excédent des recettes de 1910.....		734 74
		63 725 22

Dépenses ordinaires.

		fr. c.
Indemnité au Secrétaire général.....		500 »
Appointements du Rédacteur en chef.....		4 000 »
— de l'agent.....		1 200 »
Honoraires du bibliothécaire.....		840 »
Loyer.....		2 140 »
Service de la salle.....		250 »
Contributions et assurance.....		186 80
Gratifications diverses.....		285 »
Excédent de dépenses des banquets du :		
26 avril.....	188 »	
2 juin.....	304 50	
		492 50
Conférences Blaise, Holleman, Moureu (Indemnités, etc.).....		595 »
Frais de recouvrement et timbrage de reçus.....		312 15
Frais de reliure (facture Vialfont).....		499 75
Frais de correspondance.....		503 60
Droits de garde des titres.....		95 80
Abonnements et impressions diverses.....		139 30
Papeteries, fournitures diverses, timbres, impressions, etc.....		226 65
Entretien sépulture Silva.....		41 40
Circulaires, enveloppes, cartes de conférences, etc. (Fre Paul Dupont).....		1 304 »
Médailles.....		275 85
A reporter.....		13 887 80

Report.....		13 887 80

Compte Bulletin (au total 46 780 fr. 51) :

sion de 233 feuilles à 116 fr.....		27 028 »
à part des 5 premiers numéros à 50 exem- es en plus, zincs et portraits.....		223 95
l'expédition des Bulletins, convocations aux nces :		
Fre Paul Dupont.....	2 366 95	
Masson et Cie.....	932 96	
		3 299 91
es Schutzenberger (Portraits).....		831 50
ires des rédacteurs.....		12 115 95
ursement aux rédacteurs des abonnements aux iaux.....		361 20
de présence aux rédacteurs.....		420 »
de 1910 (M. Marquis).....		2 200 »
é pour table décennale.....		300 »

Dépenses extraordinaires.

ı Syndicat des Produits pharmaceutiques.....	250 »
erran.....	500 »
ɜ la Pharmacie centrale.....	250 »
de 3 obligations P.-L.-M. pour souscriptions étuelles 1911.....	1 237 50
ition tables physico-chimiques (M. Marie).....	500 »
les dépenses.....	63 405 81
ent des recettes de 1911.....	319 41
e.....	63 625 22

Portefeuille de la Société.

ciété possède :

Obligations du chemin de fer du P.-L.-M....	372 »
— — d'Orléans....	82 »
— — de l'Est.....	141 »

Rente française 3 0/0 ..... 1 700 f.

et en nue propriété :

1,200 francs de rente 3 0/0 (Legs Rigout).

La Société possède en outre 2 actions de l'Hôtel des Sociétés savantes.

Ces titres sont déposés au Comptoir d'Escompte de Paris.

Réserve tables décennales (3.000 fr.)

6 obligations Chemins de fer P.-L.-M. (prix d'achat 2,475 francs).
Solde ..... 525 francs.

Souscriptions industrielles.

		fr. c
Reliquat au 31 décembre 1910		2 980 45
Intérêts de ladite somme		86 36
		3 066 81
A déduire : frais afférents aux extraits industriels publiés en 1911 :		
6 feuilles 1/4, tables comprises..	1 979 25	
Dépréciation subie par les titres achetés en remploi des souscriptions, depuis 1904.....	559 36	
		2 538 61
Reste.....		528 20

Compte matières.

VOLUMES RESTANT EN DÉPÔT CHEZ M. MASSON.

Années :	1899.	1900.	1901.	1902.	1903.	1904.
Il restait.	133	121	136	89	45	6
Gratis...	»	»	»	»	»	»
Vendu .	»	»	2	1	»	»
Il reste..	133	121	134	88	45	6

Années ;	1905.	1906.	1907.	1908.	1909.	1910.
Il restait.	50	121	107	81	186	162
Gratis...	1	1	1	1	2	4
Vendu ..	1	1	1	»	»	4
Il reste..	48	119	105	80	184	154

TABLES.

	1re série.	2e série.	3e série.	4e série.
Il restait	286	764	743	847
Vendu	1	1	8	8
Il reste	285	763	735	839

CONFÉRENCES.

	I	II	III
Il restait	7	11	337
Vendu	»	»	2
Il reste	7	11	335

CINQUANTENAIRE.

Il restait	194
Gratis	3
Vendu	3
Il reste	188

Compte jetons.

Il restait au 1er janvier 1911	785
Reçu en 1911	723
TOTAL	1 508
Jetons remis aux membres en 1911	855
Reste au 1er janvier 1912	653

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 AVRIL 1912.

Présidence de M. POULENC, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. Jacques DENET, licencié ès sciences, 27, boulevard Pereire, Paris.

M. Emile Gelin, Ingénieur chimiste E. P. C., 20, rue Chazy, Paris.

Sont nommés membres non-résidents :

M. P. Gillet, Industriel, 10, quai de Serin, à Lyon (Rhône).

M. G. H. Baril, Docteur en médecine, Professeur agrégé de Chimie médicale pratique à l'Université Laval de Montréal, 1654, rue Sainte-Catherine Est, à Montréal (Canada).

M. A. Lassieur, Ingénieur chimiste E. P. C., 5, avenue du Marché, à Charenton (Seine).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. René Sornet, 22, rue Euryale-Dehaynin, à Paris, présenté par MM. Delépine et J. Dupont.

Sont proposés pour être membres non-résidents :

M. G. Carpentier, Pharmacien de 1re classe, chef de laboratoire de Chimie à l'hôpital Saint-Antoine, 13, avenue des Pilliers, à La Varenne-Saint-Hilaire (Seine), présenté par MM. Defacqz et Combes.

M. J. R. Hurford, 111, Osmun Place, Ithaca, N. Y., U. S. A., présenté par MM. Hanriot et Valeur.

M. le Dr Alvaro Basto, Professeur de Chimie à l'Université, Directeur du Laboratoire de Chimie, membre de l'Institut de Coïmbre, à Coïmbre, Portugal, présenté par MM. Hanriot et Valeur.

Est présenté pour être membre perpétuel :

M. P. Nottin, Ingénieur agronome, licencié ès sciences physiques, 32, rue Lacépède à Paris, présenté par MM. Muntz et Lindet.

M. Beltzer a déposé 2 plis cachetés (nos 121 et 122) à la date du 25 mars 1912.

M. Brochet a déposé 2 plis cachetés (nos 123 et 124) à la date du 19 avril 1912.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le 1er volume des *Tables annuelles internationales de constantes et données numériques*, publiées sous le patronage de l'Association internationale des Académies par le Comité international nommé par le 7e Congrès de Chimie appliquée.

Conférences de Chimie Minérale, par M. Marcel Guichard.

Le 1er numéro de la *Revue scientifique et technique de chimie appliquée*, publiée par l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée de l'Université de Paris.

Existencia de Vanadio en algunos petroleos argentinos, par MM. E. Longobardi et N. Camus.

Freies Alkali in Mineral wassern, par M. F. Auerbach.

Chimie des composés cycliques, par M. Tsakalotos.

Etudes sur la farine de froment, par M. H. Jessen-Hanssen.

Relation oft light chipping to the commercial yield of naval stores, par M. Charles H. Herty.

Per cent tables for oil in cottonseed products with method of analysis, par M. Charles H. Herty.

The uses of peat for fuel and other purposes, par M. Charles A. Davis.

Coals available for the manufacture of illuminating gas, par MM. A. H. White et Perry Barker, revisé par M. Herbert M. Wilson.

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert.

Diverses publications concernant le 8e Congrès de Chimie appliquée.

Un portrait en photogravure de S. Cannizzaro.

Un portrait en photogravure de v. Baeyer.

M. Seyewetz a envoyé un mémoire sur l'action de la quinone et de la quinone sulfonique sur l'argent divisé en présence des sels haloïdes alcalins.

Analyse immédiate du jaune d'œuf: Non-existence des lécithines.

M. Barbieri a employé 3050 œufs frais pour les recherches chimiques et pour contrôler les différentes méthodes proposées (1). Il a répété l'étude sur 1050 œufs frais et il décrit la méthode à la

(1) *C. R.*, 8 juillet et 1er août 1910.

Siebenter internationaler Physiologen Kongress Heidelberg 13-17 Augustus 1907.

The Seventh International Congress of Applied Chemistry, London May 27th to June 2th 1909. Section IV, i. II, p. 61 et 62.

Barbieri, *The chemical composition of Yolks of Eggs, the non existence of Lecithine.*

VIII. Internationaler Physiologie Kongress Wien 27-30 septembre 1910.

Barbieri : (a) *Sur la non-existence des lécithines libres ou combinées dans le jaune d'œuf; (b) Sur le prétendu phosphore organique.*

fois qualitative et quantitative qu'il a employée dans cette dernière opération.

I. 1050 jaunes d'œuf (19kg,209) sont écrasés dans un mortier et additionnés, dans des flacons, d'un excès de CS^2 pur et neutre. Il se forme deux couches, l'une inférieure (*a*) liquide ou sulfo-carbonée, et l'autre supérieure solide (*b*). On siphonne la couche inférieure liquide et on ajoute de nouvelles quantités de CS^2 jusqu'à ce que les dernières additions de CS^2 restent incolores.

Toutes les solutions sulfocarbonées réunies, filtrées, forment la fraction (A).

II. La masse (*b*) insoluble dans le CS^2 doit être épuisée par un excès d'alcool à 96° jusqu'à ce que le dernier alcool demeure incolore.

Toutes les solutions alcooliques réunies et filtrées laissent déposer une petite couche sulfo-carbonée qu'on sépare par décantation et qu'on ajoute à la fraction A.

III. On distille le CS^2 de la solution alcoolique, on évapore l'alcool, et le résidu liquide mais trouble doit être repris par le CHCP. Il se forme trois couches : l'une inférieure (*c*) liquide, l'autre intermédiaire solide et blanche (*d*) et la troisième (*e*) supérieure chloroformée. On filtre.

IV. La couche (*c*) séparée de la couche (*e*) forme la fraction B : le $CHCl^3$ de la couche (*e*) est distillé, et le résidu dissous complètement dans un peu de CS^2 est ajouté à la fraction A.

V. La couche solide et blanche (*d*) forme la fraction C.

VI. La masse (*b*), épuisée par le CS^2 et l'alcool, débarrassée de toutes traces de CS^2 et d'alcool, séchée à l'étuve à 37°, est prise et reprise plusieurs fois par l'alcool-éther jusqu'à ce que le dernier alcool-éther soit incolore. Il reste un résidu blanc, c'est la vitelline ou ovovitelline dépourvue de toutes traces de corps gras. Elle forme la fraction D.

Bref, le jaune d'œuf, soumis à l'action de CS^2, du C^2H^6O, du $CHCl^3$ et de l'alcool-éther, a fourni quatre fractions distinctes : les deux premières sont liquides, les deux dernières sont solides. Ces fractions sont :

I. Une fraction (A) sulfo-carbonée, neutre, qui contient (α) l'ensemble des corps gras neutres, (B) l'ensemble des principes et sels qui sont solubles dans ces mêmes corps gras ; résidu : 5 kg 900 ;

II. Une fraction (B) aqueuse, neutre, qui contient (γ) l'eau des jaunes d'œufs, (δ) les principes et les sels dissous primitivement dans cette eau ; résidu : 100 gr. ;

III. Une fraction (C) solide, neutre, insoluble dans les véhicules ou paravitelline, 145 gr. ;

IV. Une fraction (D) solide, neutre, l'ovovitelline complètement dépourvue de corps gras, 4 kg 700.

Sur les éthers nitreux de la cellulose.

MM. Nicolardot et Chertier ont préparé en 1910, dans des conditions particulières, des composés très instables de la cellulose. MM. Marqueyrol et Florentin ont affirmé que ces composés ne pouvaient pas être des éthers nitreux parce que :

1° Dans une note précédente, ils avaient mis en évidence les véritables causes des différences observées entre la méthode du Schlœsing et celle du nitromètre et montré que ces différences ne dépendent que de la teneur en SO^4H^2 de l'acide employé dans la méthode nitrométrique ;

2° Il est classique que les celluloses nitrées, à haute teneur en azote, sont insolubles dans les dissolvants usuels du coton poudre ;

3° De nombreux auteurs ont signalé et tous les spécialistes savent que les éthers nitriques saponifiés donnent des quantités considérables de nitrites par suite d'une réduction accompagnant la saponification.

La différence systématique entre les méthodes Schlœsing et Lunge, rappelée par MM. Marqueyrol et Florentin dans leur note, a servi de point de départ aux recherches de MM. Nicolardot et Chertier.

Mais après avoir pris toutes les précautions indiquées par divers auteurs, entre autres MM. Hitzel, Berl, Klaye etc., ils ont constaté qu'en opérant dans les mêmes conditions sur des nitrates et sur des nitrites purs, les teneurs en azote, après correction, étaient les mêmes. L'erreur due à la solubilité de l'oxyde azotique dans l'acide sulfurique devenait négligeable quand, après dissolution des nitrocelluloses dans l'acide sulfurique concentré, on diluait l'acide jusqu'à une teneur de 85 0/0. Cette observation de la plus grande importance, bien connue des spécialistes, est due comme on le sait à MM. F. Berl et R. Klaye, que MM. Marqueyrol et Florentin ont oublié de citer dans leur note.

MM. Berl et Smith ont d'ailleurs obtenu une nitrocellulose fournissant :

N 0/0 ..... 5.35 (nitromètre)
N 0/0 ..... 6.32 (Dumas)

En opérant dans des conditions particulières et à très basse

température, MM. Nicolardot et Chertier ont préparé des composés faiblement nitrés qui présentaient eux aussi un écart, quand on déterminait l'azote par le nitromètre et par le Schlœsing. Ils ont commencé par s'assurer, en saponiflant ces composés préparés avec un degré de pureté aussi grand que possible (mais il est impossible de les débarrasser complètement de nitrates) que la cellulose était très voisine de la viscose primitive (examen en lumière polarisée, conditionnement, indice de cuivre, coloration brune par l'iode). Ils n'avaient point signalé ce fait dans leur note parce qu'ils se proposaient d'étudier les altérations des nitrocelluloses sous l'action des diverses solutions alcalines.

Pour se débarrasser le plus possible des nitrates à faible teneur en azote, MM. Nicolardot et Chertier ont indiqué qu'au risque de diminuer le rendement il convenait d'opérer avec un acide nitrique plus concentré qui produit des nitrates solubles dans l'acétone. Ils ne comprennent pas comment MM. Marqueyrol et Florentin ont pu leur objecter d'ignorer que les éthers nitriques à faible teneur en azote étaient insolubles dans l'acétone.

Il en est de même de la dernière objection de ces auteurs. C'est précisément d'après les travaux de Béchamp, Berthelot, de MM. Franchimont et Maquenne, que MM. Nicolardot et Chertier ont été conduits, en comparant les composés instables aux nitrates inférieurs préparés par divers procédés, à les considérer pour plus de simplicité comme des éthers nitreux. Ils ont d'ailleurs envisagé diverses hypothèses : nitrates isomériques, etc. Leurs recherches ultérieures les amèneront peut-être à modifier leur opinion première; mais ni les objections ni les faits cités par MM. Marqueyrol et Florentin ne les poussent à le faire.

Ils signalent d'ailleurs que ces composés très instables altèrent tellement les nitrocelluloses qu'ils n'ont pas pu conserver celles qui en renfermaient et insistent sur ce fait que certaines poudres étrangères, réputées à juste titre pour leur stabilité, sont préparées par dissolution des cotons poudres dans l'acétone.

Au sujet de la communication de MM. Nicolardot et Chertier, M. Marqueyrol présente les observations suivantes :

Dans leur communication à l'Académie des Sciences (séance du 24 octobre 1910) MM. Nicolardot et Chertier annonçaient qu'ils avaient préparé des éthers nitreux de la cellulose. Ces éthers étaient caractérisés, d'après eux, par leur insolubilité dans l'acétone et la propriété de fournir des nitrites quand on les saponiflaient par les alcalis. Le texte de la communication précitée de

MM. Nicolardot et Chertier est extrêmement net en ce qui regarde les caractères qu'ils avaient admis pour les éthers nitreux. MM. Florentin et Marqueyrol ont rappelé (*Bull.* (4), t. **9**, p. 306) que les caractères précédents appartiennent aussi à des éthers nitriques et par conséquent que MM. Nicolardot et Chertier ne pouvaient affirmer qu'ils avaient préparé des éthers nitreux. Ces derniers reviennent aujourd'hui sur cette question, mais ils n'apportent aucune expérience nouvelle à l'appui de leur argumentation. Quand on a affaire à des composés aussi complexes et aussi peu connus que le sont les nitrocelluloses et qui, par l'action des différents agents, donnent des matières extrêmement variables et généralement inconnues, on ne peut conclure à l'existence de corps déterminés de la simple constatation de quelques singularités d'analyse ou de propriétés.

MM. Florentin et Marqueyrol ne peuvent donc que maintenir leur première conclusion, à savoir que la question des éthers nitreux de la cellulose reste entière.

Sur un appareil à mesurer les gaz.

M. Nicolardot a cherché à doser l'alumine dans les aluminiums en mesurant le volume d'hydrogène dégagé lors de leur attaque. Il a été amené à modifier l'appareil de Wiborgh, à l'agrandir et à régulariser la température en tous les points. Il a adjoint une pipette automatique qui modifie complètement le caractère de l'appareil précédent et en fait un appareil nouveau. La pipette permet d'ajouter une quantité connue d'air pris dans les mêmes conditions de température et de pression, par conséquent de ne point perdre des essais exécutés avec une quantité insuffisante de métal ou d'alliage. Elle permet surtout de graduer tout l'appareil en fonction d'une quantité connue : le tube mesureur. Cet appareil peut s'appliquer à la détermination des poids atomiques et à l'analyse d'un grand nombre de métaux ou d'alliages.

Emploi des sels de mercure et du mercure pour l'analyse de l'aluminium.

Dans certaines conditions et avec une pureté suffisante les aluminiums sont attaqués, comme on le sait, par les sels de mercure en solution aqueuse ou par le mercure après contact. M. Nicolardot a appliqué cette réaction à l'analyse des aluminiums et notamment à la distinction rapide des aluminiums purs ou alliés. Cette méthode permet de voir en particulier si l'aluminium est pur ou s'il est un alliage au cuivre. Pour distinguer les alliages au cuivre de

l'aluminium on n'avait jusqu'ici que la méthode peu précise de l'action d'une goutte d'une solution de potasse ou de soude caustique. Il importe de s'attacher surtout, dans l'action des sels de mercure, à la formation d'alumine et non aux taches plus ou moins noires qui apparaissent d'abord.

Action de la potasse caustique sur les alcools tertiaires : nouvelle méthode de diagnose des alcools.

M. Guerbet a montré antérieurement que les alcools primaires, chauffés à 230° avec la potasse caustique, donnent toujours naissance aux acides correspondants, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène et que la transformation est intégrale pour les alcools de poids moléculaire élevé, si l'on poursuit la chauffe durant seize heures.

Dans les mêmes conditions, les alcools secondaires se comportent autrement. Une petite partie de l'alcool, mis en réaction, est bien oxydée par la potasse avec formation de deux acides et dégagement d'hydrogène ; mais la plus grande partie se transforme en alcools deux et trois fois plus condensés.

Poursuivant ses recherches sur les alcools tertiaires, M. Guerbet montre que dans les mêmes conditions, ces alcools restent inattaqués.

Il fonde, sur cette différence d'action de la potasse sur les trois sortes d'alcools, une nouvelle méthode de diagnose des alcools de poids moléculaire élevé :

Pour savoir si un alcool donné est primaire, secondaire, ou tertiaire, on chauffera pendant 16 heures à 230°, en tube scellé, 3 cc. de cet alcool avec 3 gr. de potasse caustique préalablement privée d'eau par fusion. Le contenu du tube deviendra ainsi complètement solide.

Après son refroidissement, on en brisera la pointe sur la cuve à eau, afin de recueillir les gaz formés. Si l'alcool en expérience est primaire ou secondaire, le volume du gaz dégagé sera important (50 cc., 100 cc., 200 cc.). Si l'alcool est tertiaire, il se dégagera à peine quelques centimètres cubes de gaz ; souvent le dégagement sera nul, ou même, il y aura absorption, par suite de la disparition d'une partie de l'oxygène de l'air, qui remplissait le tube.

On versera ensuite de l'eau sur le contenu des tubes. Si l'alcool est primaire, il aura été transformé complètement en acide correspondant et tout se dissoudra. Si l'alcool est secondaire ou tertiaire, il se sera transformé en alcools plus condensés ou sera resté inal-

téré et l'on verra se réunir, à la surface de la solution aqueuse, une couche huileuse occupant à peu près le même volume que l'alcool employé.

Neutralisation des groupements phénoliques dans le dioxydiamino-arsénobenzène.

M. J. Charles Bongrand a étudié la neutralisation du chlorhydrate de dioxydiamino-arsénobenzol en solution *très étendue*. On sait que le corps $\begin{matrix}OH\\HCl.NH^2\end{matrix}>C^6H^3.As{=}As\text{-}C^6H^3<\begin{matrix}OH\\NH^2HCl\end{matrix} + 2Aq.$, employé en thérapeutique, n'est introduit dans l'économie qu'après une neutralisation préalable par de la soude. Or, si, en solution concentrée, l'addition de 4 mol. de soude suffit pour produire la neutralisation complète, c'est-à-dire pour donner le dérivé disodique $\begin{matrix}NaO\\NH^2\end{matrix}>C^6H^3\text{-}As{=}As\text{-}C^6H^3<\begin{matrix}ONa\\NH^2\end{matrix}$; dans les solutions *très diluées* (celles qui sont employées en thérapeutique), il intervient des phénomènes de dissociation hydrolytique, et, pour éliminer complètement l'action nocive des oxhydriles libres, il est nécessaire d'ajouter un excès de soude. C'est cet *excès de soude* nécessaire que M. Bongrand s'est proposé de déterminer. Pour cela, l'auteur a suivi la marche de la neutralisation, d'une part à l'aide de la cryoscopie, d'autre part, et en collaboration avec M. G. Labatie, à l'aide de la méthode des résistances électriques ; et les courbes, établies à la suite des mesures faites, montrent nettement l'existence d'un point de *fin de neutralisation*. La quantité de soude nécessaire pour obtenir cette neutralisation complète est bien supérieure à la quantité théorique (45 0/0 environ).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 75. — Quelques observations sur l'oxalate d'uranium; MM. W. OECHSNER DE CONINCK et A. RAYNAUD (1).

(25.4.1912)

L'oxalate d'uranium, cristallisé plusieurs fois, renferme 3 molécules d'eau :

$$C^2O^4UO^2 + 3H^2O$$

conformément aux observations précédentes d'Ebelmen.

(1) Recherches faites à l'Institut de chimie de Montpellier.

Ce sel est assez soluble dans l'eau (expér. faites à + 22° et + 24°), très peu soluble dans l'alcool marquant 95 degrés (expér. faites à + 17° et + 19°), et dans l'alcool méthylique pur (expér. faites à 18° et + 19°).

Les 3 moléc. d'eau s'en vont, lorsqu'on dessèche le sel pendant 4 heures, à 100°, sur le B.-M. Nous avons analysé le sel sec, par calcination en creuset fermé :

Oxalate sec = 0gr,3624; UO^2 (après calcination) = 0gr,2736;

$$\text{d'où } \frac{0,3624}{0,2736} = \frac{100}{x} = 75.49\ 0/0$$

La théorie indique 75,45 0/0.

Le résidu de la calcination consiste en une poudre noire, à reflets généralement verdâtres, quelquefois bruns. C'est de l'oxyde uraneux très pur. Nous nous sommes assurés de sa pureté, en en plaçant une certaine quantité dans une nacelle de porcelaine, que nous avons portée peu à peu au rouge dans un courant d'hydrogène pur Il n'y a pas eu trace de réduction.

Cet oxyde qui paraît, dans ces conditions, être sous forme très condensée, ne se dissout que très faiblement dans les hydracides usuels, et dans l'acide sulfurique ordinaire. Par contre, il se dissout bien dans l'acide nitrique et assez bien dans l'eau régale (renfermant 1 p. AzO^3H et 4 p. HCl).

L'oxalate d'uranium, bien desséché, a été abandonné à l'air, sous une cloche ouverte, pendant plusieurs jours. Il n'avait pas changé d'aspect. Cependant, nous avons voulu voir s'il ne s'était pas hydraté, et nous l'avons, de nouveau, analysé par calcination :

Oxalate = 0gr,2128; UO^2 (après calcination) = 0gr,1808;

$$\text{d'où } \frac{0,2128}{0,1808} = \frac{100}{x} \text{ et } UO^2 = 74.46\ 0/0$$

Or, ce pourcentage correspond à la formule $C^2O^4UO^2 + 1/4\,H^2O$, qui exige 74,51. On peut représenter ce résultat par la formule $4\,C^2O^4UO^2 + H^2O$ (1).

Le sel a été ensuite abandonné, dans les mêmes conditions,

(1) Cette très faible réhydratation du sel nous paraît s'expliquer par ce fait que les expériences ont été faites pendant les fortes chaleurs de juin 1911. L'atmosphère était extrêmement sèche (+ 29° et + 33° à l'ombre).

On a fait une série de dix tubes scellés contenant chacun 10 cc. de cet alcool et 10 gr. de potasse caustique anhydre et l'on a chauffé seize heures à 230-240°. A l'ouverture des tubes, il se dégageait un mélange d'hydrogène et d'un carbure éthylénique : aussi, l'a-t-on fait barboter dans du brome, et l'on a obtenu, avec les 100 cc. d'alcool employé, 0gr,72 d'un bromure répondant à la formule $C^6H^8Br^2$ et qui est, sans doute, le bromure de diméthyléthylène asymétrique $(CH^3)^2=CBr-CHBr$.

Analyse. — 0gr,4801 du bromure ont donné AgBr 0gr,8308 ; soit en centièmes, trouvé : Br 0/0, 73.63.. — Calculé pour $C^6H^8Br^2$; Br 0/0, 74.07.

Le contenu des tubes a été dissous dans l'eau, puis la solution, presque neutralisée par l'acide sulfurique, a été distillée dans un courant de vapeur d'eau pour entraîner la totalité de l'alcool qu'elle renfermait. Le liquide distillé a été saturé de carbonate de potasse et l'alcool, qui est venu surnager, a été décanté, desséché sur la baryte anhydre et distillé. Il s'est montré formé exclusivement d'alcool butylique tertiaire.

Le résidu de la distillation de la solution aqueuse contenait à l'état de sels les acides formés dans la réaction de la potasse sur l'alcool butylique tertiaire. On l'a acidulé par l'acide sulfurique et l'on a entraîné dans un courant de vapeur d'eau la totalité de ces acides, qui ont fourni seulement 0gr,40 de sels de baryte pour les 100 cc. d'alcool butylique tertiaire mis en réaction. Cet alcool était donc resté inaltéré pour la plus grande partie. La solution des sels de baryte réduisait le nitrate d'argent ; additionnée de perchlorure de fer, elle se colorait en rouge et donnait un précipité ocreux à l'ébullition : elle contenait donc un formiate. Pour rechercher les autres sels, qu'elle pouvait encore contenir, on a détruit l'acide formique en chauffant la solution avec un excès de mélange chromique et l'on a distillé de nouveau dans un courant de vapeur d'eau la totalité des acides volatils, que l'on a saturés par la baryte. Le sel obtenu par évaporation de la solution, était de l'acétate de baryte.

Analyse. — 0gr,2612 du sel de baryte ont donné SO^4Ba 0gr,2352 ; soit en centièmes, trouvé : Ba 0/0, 52.94. — Calculé pour $(C^2H^3O^2)^2Ba$; Ba 0/0, 53.73.

En répétant l'opération sur 3 cc. d'alcool butylique tertiaire, et 3 gr. de potasse caustique anhydre, et chauffant seize heures à 230°, sans dépasser cette température, il a été recueilli seulement 3 cc. de gaz.

Le *diméthyléthylcarbinol* $(CH^3)^2=COH-C^2H^5$, employé dans

Dans les mêmes conditions, les alcools secondaires se comportent autrement. Une petite partie de l'alcool, mis en réaction, est bien oxydée par la potasse avec formation de deux acides et dégagement d'hydrogène ; mais la plus grande partie se transforme en alcools deux et trois fois plus condensés.

Je viens montrer aujourd'hui que les alcools tertiaires se conduisent encore d'une autre manière. A 230°, ils sont à peine attaqués par la potasse caustique. Au-dessus de cette température, ils sont lentement oxydés et donnent naissance à des acides par scission de leur molécule et dégagent de l'hydrogène. Bien que ces alcools se tranforment d'ordinaire avec facilité en carbures éthyléniques par perte d'une molécule d'eau, ils ne donnent, sous l'action de la potasse, que des traces de ces carbures.

Les alcools primaires, secondaires et tertiaires se comportent donc différemment lorsqu'on les chauffe avec la potasse caustique, et l'on peut fonder sur cette différence une nouvelle méthode de diagnose des alcools de poids moléculaire élevé.

Pratique de la méthode.—Pour savoir si un alcool est primaire, secondaire ou tertiaire, on chauffera pendant seize heures à 230°, en tube scellé, 3 cc. de cet alcool avec 3 gr. de potasse caustique préalablement privée d'eau par fusion. Le contenu du tube deviendra ainsi complètement solide. Après son refroidissement, on en brisera la pointe sur la cuve à eau, afin de recueillir les gaz formés. Si l'alcool, en expérience, est primaire ou secondaire, le volume du gaz dégagé sera important (50, 100, 200 cc.). Si l'alcool est tertiaire, il se dégagera à peine quelques centimètres cubes de gaz; souvent le dégagement sera nul, ou même il y aura absorption par suite de la disparition d'une partie de l'oxygène de l'air, qui remplissait le tube. On versera ensuite de l'eau sur le contenu du tube. Si l'alcool est primaire, il aura été totalement transformé en sel de potasse de l'acide correspondant et tout se dissoudra. Si l'alcool est secondaire ou tertiaire, il se sera transformé en alcools plus condensés ou sera resté inaltéré et l'on verra se réunir, à la surface de la solution aqueuse, une couche huileuse occupant à peu près le même volume que l'alcool employé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les expériences ont porté sur l'alcool butylique tertiaire, le diméthyléthylcarbinol, le méthyléthylpropylcarbinol, le méthylpropylisoamylcarbinol.

L'alcool butylique tertiairé $(CH^3)^3 \equiv COH$ employé fondait à 22°

On a fait une série de dix tubes scellés contenant chacun 10 cc. de cet alcool et 10 gr. de potasse caustique anhydre et l'on a chauffé seize heures à 230-240°. A l'ouverture des tubes, il se dégageait un mélange d'hydrogène et d'un carbure éthylénique : aussi, l'a-t-on fait barboter dans du brome, et l'on a obtenu, avec les 100 cc. d'alcool employé, 0gr,72 d'un bromure répondant à la formule $C^6H^8Br^2$ et qui est, sans doute, le bromure de diméthyléthylène asymétrique $(CH^3)^2=CBr-CHBr$.

Analyse. — 0gr,4801 du bromure ont donné AgBr 0gr,8308 ; soit en centièmes, trouvé : Br 0/0, 73.63.. — Calculé pour $C^4H^8Br^2$; Br 0/0, 74.07.

Le contenu des tubes a été dissous dans l'eau, puis la solution, presque neutralisée par l'acide sulfurique, a été distillée dans un courant de vapeur d'eau pour entraîner la totalité de l'alcool qu'elle renfermait. Le liquide distillé a été saturé de carbonate de potasse et l'alcool, qui est venu surnager, a été décanté, desséché sur la baryte anhydre et distillé. Il s'est montré formé exclusivement d'alcool butylique tertiaire.

Le résidu de la distillation de la solution aqueuse contenait à l'état de sels les acides formés dans la réaction de la potasse sur l'alcool butylique tertiaire. On l'a acidulé par l'acide sulfurique et l'on a entraîné dans un courant de vapeur d'eau la totalité de ces acides, qui ont fourni seulement 0gr,40 de sels de baryte pour les 100 cc. d'alcool butylique tertiaire mis en réaction. Cet alcool était donc resté inaltéré pour la plus grande partie. La solution des sels de baryte réduisait le nitrate d'argent ; additionnée de perchlorure de fer, elle se colorait en rouge et donnait un précipité ocreux à l'ébullition : elle contenait donc un formiate. Pour rechercher les autres sels, qu'elle pouvait encore contenir, on a détruit l'acide formique en chauffant la solution avec un excès de mélange chromique et l'on a distillé de nouveau dans un courant de vapeur d'eau la totalité des acides volatils, que l'on a saturés par la baryte. Le sel obtenu par évaporation de la solution, était de l'acétate de baryte.

Analyse. — 0gr,2612 du sel de baryte ont donné SO^4Ba 0gr,2352 ; soit en centièmes, trouvé : Ba 0/0, 52.94. — Calculé pour $(C^2H^3O^2)^2Ba$; Ba 0/0, 53.73.

En répétant l'opération sur 3 cc. d'alcool butylique tertiaire, et 3 gr. de potasse caustique anhydre, et chauffant seize heures à 230°, sans dépasser cette température, il a été recueilli seulement 3 cc. de gaz.

Le *diméthyléthylcarbinol* $(CH^3)^2=COH-C^2H^5$, employé dans

mes expériences, bouillait à 102-103°. Traité comme il vient d'être dit pour l'alcool butylique tertiaire, il s'est comporté comme lui : il est resté inaltéré pour la plus grande partie et il a donné un peu de carbure éthylénique et d'acides provenant de son oxydation.

Avec 200 gr. de cet alcool, il a été obtenu seulement 2gr,40 d'un bromure bouillant de 169 à 170° en se décomposant, répondant à la formule $C^5H^{10}Br^2$ et qui est sans doute identique au bromure de triméthyléthylène $(CH^3)^2=CBr-CHBr-CH^3$.

Analyse. — 0gr,3120 de ce bromure ont donné AgBr, 0gr,5060 ; soit en centièmes, trouvé : Ba 0/0 69.01. — Calculé pour $C^5H^{10}Br^2$; Br 0/0, 69.57.

Les acides formés ont été isolés comme il a été dit plus haut. Ils ont produit 2gr,534 de sels de baryte, formé presque exclusivement de propionate de baryum, comme le montre l'analyse ci-dessous et contenant aussi un peu de formiate, car sa solution réduisait légèrement le nitrate d'argent.

Analyse. — 0gr,4640 de ce sel ont donné SO^4Ba 0gr,3791 ; soit en centièmes, trouvé : Ba 0/0, 48.02. — Calculé pour $(C^3H^5O^2)^2Ba$; Ba 0/0 48.41.

Une expérience, réalisée en chauffant à 230° pendant seize heures 3 cc. de diméthyléthylcarbinol avec 3 gr. de potasse caustique anhydre, a fourni seulement 1cc,2 de produits gazeux.

Le *méthyléthylpropylcarbinol* $\begin{array}{c} CH^3.COH-C^3H^7 \\ | \\ C^2H^5 \end{array}$ employé avait été préparé par la méthode de Grignard avec le bromure d'éthyle magnésium et la méthylpropylcétone. Il bouillait à 139-140°.

On a traité, comme il a été dit plus haut, 50 cc. de cet alcool partagé dans cinq tubes scellés. En ouvrant les tubes sur la cuve à eau, on a observé une légère absorption : 5 cc. d'eau environ sont entrés dans chaque tube.

Après avoir isolé l'alcool, comme il a été dit plus haut, des produits de la réaction, on a constaté qu'il passait entièrement à la distillation entre 138 et 143° : le méthyléthylpropylcarbinol était donc resté inaltéré.

Les acides formés ont fourni seulement 0gr,62 d'un sel de baryte dont la solution ne réduisait que faiblement le nitrate d'argent. Ce sel a donné à l'analyse des résultats qui le montrait formé de butyrate de baryum.

Analyse. — 0gr,5321 de sel ont donné SO^4Ba 0gr,3980 ; soit en centièmes, trouvé : Ba 0/0, 43.98. — Calculé pour $(C^4H^7O^2)^2Ba$; Ba 0/0, 44.05.

Le méthylpropylisoamylcarbinol employé :

$$CH^3-CH^2-CH^2-\underset{CH^3}{COH}-CH^2-CH^2-\underset{CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^3$$

avait été obtenu, par la méthode de Grignard, en faisant réagir la méthylpropylcétone sur le bromure d'isoamylmagnésium.

Cet alcool, inconnu jusqu'ici, est un liquide huileux, d'odeur agréable. Il bout à 192°. Sa densité à 0° est 0,8421. Son éther acétique bout à 209-210°.

On a chauffé avec la potasse caustique anhydre, comme il a été dit plus haut, 20 gr. de cet alcool réparti en quatre tubes scellés. Après refroidissement des tubes, on a constaté une faible dépression en les ouvrant sur la cuve à eau.

L'alcool isolé, comme il a été dit plus haut, passait à la distillation entre 180 et 193°. Le méthylpropylisoamylcarbinol avait donc résisté pour la plus grande partie.

Les acides formés ont donné seulement 0gr,41 de sels de baryte, dont la solution réduisait à peine le nitrate d'argent. Il contenait 41,52 0 0 de leur poids de baryum. Un accident m'a empêché de fractionner les acides de ces sels ; d'après leur teneur en baryum et leur odeur, ce sont vraisemblablement les acides butyrique et isovalérique.

N° 77. — Synthèses au moyen des dérivés organométalliques mixtes du zinc. — Acides α-alcoxy-alcoylacétiques ; par MM. E. E. BLAISE et L. PICARD.

25.1912

Le but que nous poursuivions, dans les recherches que nous allons exposer, était d'arriver à une méthode de préparation synthétique des cétones-aldéhydes-α. On voit, en effet, que la condensation du chlorure de diéthoxyacétyle avec les dérivés organométalliques mixtes du zinc devrait conduire à l'acétal diéthylique d'une cétone-aldéhyde-α.

$$(C^2H^5)^2O-CH-CO-Cl + R-Zn-I = ZnICl + (C^2H^5)^2O-CH-CO-R$$

Et, sans doute, en serait-il ainsi si l'on pouvait arriver à préparer le chlorure de diéthoxyacétyle ; mais, en fait, l'action du chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique fournit un corps isomère du chlorure d'acide, et essentiellement différent de celui-

ci. Ce corps, comme nous le montrerons, est le chloro-éthoxyacétate d'éthyle.

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CHCl\text{-}CO^2C^2H^5$$

Le chlore y est très mobile et, par l'action des dérivés organométalliques mixtes du zinc, on obtient des acides α-éthoxylés sous forme d'éthers-sels. Cette réaction est intéressante au point de vue théorique, car elle consiste, en somme, à fixer le groupement -CHOH-CO^2H sur un radical R, quelconque.

Préparation de l'acide diéthoxyacétique.

Cet acide a été préparé déjà par Schreiber (1) en faisant réagir l'éthylate de sodium sur l'acide dichloracétique. L'expérience nous a montré qu'en opérant suivant les indications de cet auteur, on n'obtient qu'un acide très fortement coloré et très impur. Aussi avons-nous jugé nécessaire de le purifier par transformation en l'éther correspondant (2).

Le mode opératoire employé est le suivant : dans un ballon, on introduit 500 gr. d'alcool éthylique absolu auquel on ajoute 30 gr. de sodium, assez rapidement, de manière à éviter la prise en masse. L'éthylate alcalin est versé dans 50 gr. d'acide dichloracétique en solution dans son poids d'alcool absolu, puis on porte le mélange à une température de 90°, en chauffant au bain-marie pendant cinq heures. Il se produit des soubresauts qui obligent à agiter assez fréquemment. L'alcool est ensuite chassé au bain-marie, dans le vide, puis on ajoute de l'eau de manière à dissoudre la masse résiduelle. On ajoute un excès d'acide sulfurique étendu, puis on épuise trois fois à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, l'acide brut est séché en le chauffant à 40°, au bain-marie, dans le vide. L'acide ainsi obtenu est très coloré et il est impossible de le distiller sans décomposition. On procède alors à son éthérification. L'acide brut est chauffé, pendant six heures, au bain-marie, avec son poids d'alcool absolu et le quart de son poids d'acide sulfurique. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon sur de la glace et on épuise à l'éther. La solution éthérée est agitée, à refus, avec une solution de bicarbonate de potassium, lavée, séchée sur le sulfate de sodium, puis l'éther est chassé au bain-marie. Le résidu est alors distillé dans le vide.

(1) Schreiber, *Zeitschrift fur chemie*, année 1870, p. 167.
(2) A. Wohl et M. Langl, *D. ch. G.*, t. 41, p. 3612.

Quant aux eaux de lavage bicarbonatées, elles renferment une certaine quantité d'acide non éthérifié. L'acide est récupéré puis on l'éthérifie de nouveau, en suivant les indications données ci-dessus pour l'acide brut.

Le produit neutre fourni par l'éthérification a été soumis à deux séries de fractionnements dans le vide. On obtient ainsi deux fractions très nettes :

La première fraction bout à 38-40° sous 10 mm. Elle est constituée par un liquide assez visqueux, peu odorant à froid, mais prenant à chaud une odeur très piquante. Ethérifié à nouveau par l'alcool absolu en présence d'acide sulfurique, ce corps est transformé en diéthoxyacétate d'éthyle. D'autre part, il donne presque instantanément avec la phénylhydrazine une phénylhydrazone fusible à 131°. Ces caractères sont ceux de l'alcoolate de glyoxylate d'éthyle (1).

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2C^2H^5$$

Le rendement est de 4,5 0/0.

La deuxième fraction, qui bout à 87-90° sous 15 mm., est constituée par du diéthoxyacétate d'éthyle pur. Le rendement atteint 50 0/0. Enfin, il reste un faible résidu dont l'éthérification fournit encore un peu de diéthoxyacétate d'éthyle.

Nous avons effectué la saponification en opérant à froid, successivement, sur dix portions d'éther de 40 gr. chacune.

Dans un flacon, on introduit une solution de 10 gr. de soude caustique dans 30 gr. d'eau ; on y ajoute peu à peu les 40 gr. d'éther et on agite. Le mélange s'échauffe et la saponification est très rapide. On chasse ensuite l'alcool en chauffant à 40°, au bain-marie, dans le vide. En acidifiant alors, à 0°, par l'acide sulfurique à 33 0/0, l'acide diéthoxyacétique se sépare. Après épuisement à l'éther, la solution éthérée est lavée à l'eau, puis séchée sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé au bain-marie, puis on chauffe l'acide à 40° pendant quatre heures, dans un bon vide, pour enlever les dernières traces d'éther et d'eau. L'acide diéthoxyacétique retient, en effet, l'eau avec une grande énergie.

Les 400 gr. d'éther donnent 339 gr. d'acide, correspondant à un rendement en acide de 99 0/0. L'acide diéthoxyacétique pur se présente sous la forme d'un liquide visqueux, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Malgré des essais effectués spécialement dans ce but, nous n'avons pu réussir à l'obtenir solide. Cet acide n'est pas distillable dans le vide de la trompe à eau sans décomposition

(1) Traube, *D. ch. G.*, t. 40, p. 4942.

notable. Cependant, en utilisant une trompe à eau à grand débit et en opérant sur de petites quantités d'acide, la distillation peut être effectuée sans altération profonde. L'acide bout alors entre 108° et 110° sous 11 mm. et le titrage du produit distillé donne un résultat satisfaisant. (Trouvé : 149,7; calculé : 148).

Il reste toujours dans l'appareil distillatoire un résidu qui se décompose complètement, avec dégagement gazeux très abondant, lorsqu'on cherche à pousser la distillation plus loin.

Action du chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 24 gr. d'acide diéthoxyacétique (une molécule), auxquels on ajoute 24 gr. de chlorure de thionyle (une molécule plus 25 0/0). La réaction commence à froid et se poursuit spontanément pendant environ trois quarts d'heure. Pour la terminer, on chauffe ensuite au bain-marie, à 45-50°. pendant vingt minutes. On procède alors à une première distillation dans le vide, effectuée dans un ballon à tubulure latérale, au bain de chlorure de calcium, en recueillant le produit distillé dans un ballon plongé entièrement dans un mélange de glace et de sel. La distillation est poussée aussi loin que possible, en élevant la température très lentement et on n'interrompt l'opération qu'au moment où l'accroissement de pression est tel qu'on ne peut aller plus loin. A ce moment, il reste encore dans l'appareil distillatoire un résidu très abondant et très visqueux.

Le liquide distillé est alors fractionné dans le vide, à l'aide d'une colonne très puissante et sous une pression de 60 mm. On a soin d'interposer entre l'appareil à fractionner et la trompe un barboteur plongeant dans le chlorure de méthyle. On recueille ainsi une première fraction très faible, bouillant entre 40 et 50° sous 60 mm., et une seconde fraction passant à 50-53° sous la même pression. Quant au barboteur, il ne renferme que l'excès de chlorure de thionyle mis en œuvre.

Au-dessus de 53°, il reste dans l'appareil distillatoire un résidu notable, qu'on fractionne à son tour à l'aide d'une colonne moins puissante et sous un vide de 10 mm. Cette opération permet d'isoler un produit bouillant à 79-81° sous 10 mm. Au point de vue du rendement, les résultats obtenus sont les suivants : acide diéthoxyacétique mis en œuvre, 72 gr.; fraction 40-50° sous 60 mm., 3 gr.; fraction 50-53° sous 60 mm., 36 gr.; fraction 79-81° sous 10 mm., 8gr,4.

Malgré des essais nombreux et très variés, nous ne sommes pas arrivés à améliorer le rendement en produit bouillant à 79-81° sous 10 mm.

Résidu laissé par la distillation du produit brut. — Ce résidu représente, en poids, 50 0/0 de l'acide diéthoxyacétique employé. Il est extrêmement visqueux et ne se dissout pas, *à froid*, dans l'eau. Mais, chauffé assez longtemps au bain-marie avec de l'eau, il finit par s'y dissoudre presque intégralement. En décolorant la solution au moyen du noir animal, filtrant et évaporant à sec dans le vide, sur l'acide sulfurique, on obtient un résidu qui se prend lentement en une masse cristalline. Le corps ainsi obtenu est un acide et donne avec la phénylhydrazine, en milieu chlorhydrique, une phénylhydrazone qui, par chauffage lent, fond à 143° environ, mais dont le point de fusion est, en réalité, beaucoup plus élevé (170° environ, par projection). D'autre part, le résidu brun, éthérifié par l'alcool absolu, en présence d'acide sulfurique, fournit du diéthoxyacétate d'éthyle. Tous ces faits démontrent que ce résidu n'est autre chose qu'un anhydride de l'acide glyoxylique, transformable par hydratation, au main-marie, en acide glyoxylique.

Fraction 40-50° sous 60 mm. — Cette fraction est constituée par un mélange de chlorure de thionyle et de produit bouillant à 50-53°.

Fraction 50-53° sous 60 mm. — Ce corps est un liquide mobile, à odeur suffocante, fumant à l'air. Un dosage de chlore conduit à un pourcentage de 28 0/0. D'autre part, l'eau réagit sur ce composé, qui s'y dissout intégralement par une agitation de quelques instants. Il est aisé de caractériser tous les produits de la réaction qui sont : de l'alcool, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. De là, résulte que le composé bouillant à 50-53° sous 63 mm. ne peut être que le chlorure-éther sulfureux, C^2H^5-O-SO-Cl dont la teneur en chlore est de 27,1 0/0.

Ce corps a déjà été obtenu par Michaelis et Schumann, qui l'ont préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur le sulfite d'éthyle (1).

Fraction 79-81 sous 10 mm. — Cette fraction, peu abondante, est constituée par un liquide mobile qui, à l'état pur, ne possède à aucun degré l'odeur désagréable des chlorures d'acides. Un dosage du chlore contenu dans ce composé a donné les résultats sui-

(1) Michaelis et Schumann, *D. ch. G.*, t. 7, p. 1074.

vants : Substance : $0^{gr},3121$; $18^{cc},9$ $NO^3AgN/10$. — Trouvé : Cl 0/0 21,46. — Calculé pour $C^6H^{11}O^3Cl$; C 0/0, 21,33.

Ce corps possède donc la composition du chlorure de diéthoxyacétyle. Sa constitution est cependant tout autre. Nous sommes arrivés à établir cette constitution en le faisant réagir sur l'iodure de zinc-propyle. Cette réaction ne donne aucun produit cétonique, mais elle fournit un éther-sel que nous avons pu identifier avec l'α éthoxy-*n*-valérate d'éthyle, ce dernier ayant été préparé, d'autre part, synthétiquement par nous. De là résulte que l'isomère du chlorure de diéthoxyacétyle obtenu dans l'action du chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique n'est autre chose que le chloroéthoxyacétate d'éthyle :

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CHCl\text{-}CO^2C^2H^5$$

qui, traité par l'iodure de zinc-propyle, doit donner normalement l'α-éthoxy-*n*-valérate d'éthyle :

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CHCl\text{-}CO^2C^2H^5 + C^3H^7Zn\text{-}I = ZnICl + C^2H^5\text{-}O\text{-}CH(C^3H^7)\text{-}CO^2C^2H^5$$

Nous avons également cherché à établir par d'autres voies la constitution du chloro-éthoxyacétate d'éthyle. L'étude de la chloruration directe de l'éthoxyacétate d'éthyle ne nous a pas conduits au but. Il se produit bien des dérivés de substitution, mais il est probable que la substitution porte sur les groupements éthyle de la fonction éther-oxyde ou de la fonction éther-sel. Par contre, nous sommes arrivés à transformer l'alcoolate de glyoxylate d'éthyle en éther chloro-éthoxyacétique :

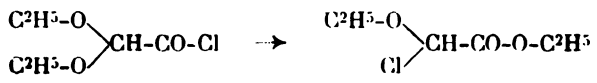
$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CHOH\text{-}CO^2C^2H^5 \rightarrow C^2H^5\text{-}O\text{-}CHCl\text{-}CO^2C^2H^5$$

Il est remarquable que l'alcoolate de glyoxylate d'éthyle n'est attaqué par le trichlorure de phosphore ou par le chlorure de thionyle que vers 75-80°. Le chlorure de thionyle seul conduit d'ailleurs au résultat cherché.

On chauffe au bain-marie, vers 80°, un mélange à molécules égales de chlorure de thionyle et d'alcoolate de glyoxylate d'éthyle. La réaction est continuée jusqu'à ce que le dégagement d'hydracide ait cessé. Après distillation dans le vide on obtient ainsi parties égales d'alcoolate non transformé et de chloro-éthoxyacétate d'éthyle. Il reste un résidu non distillable constitué par un anhydride de l'acide glyoxylique. 10 gr. d'alcoolate fournissent ainsi 3 gr. d'éther chloro-éthoxyacétique bouillant à 79-81° sous 10 mm. Le corps obtenu dans ces conditions, traité par l'iodure de zinc-propyle, conduit également à l'α-éthoxy-*n*-valérate d'éthyle.

Nous avions aussi essayé de transformer l'alcoolate de glyoxylate d'éthyle en éther chloro-éthoxyacétique par action du chlorure d'acétyle, mais nous avons observé non sans quelque étonnement que les deux corps n'agissent nullement l'un sur l'autre, même à la température d'ébullition du mélange.

La formation du chloro-éthoxyacétate d'éthyle dans l'action du chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique est très curieuse et, étant donné que la fonction acide primitive doit passer à l'état de fonction éther-sel, elle ne semble pouvoir être expliquée que par la transposition suivante. Le chlorure d'acide normal se formerait d'abord, puis, par transposition entre l'atome de chlore et un groupement éthoxylé, le chlorure de diéthoxyacétyle se transformerait en chloro-éthoxyacétate d'éthyle :



L'action des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc sur l'éther chloro-éthoxyacétique est elle-même intéressante. Elle constitue, en effet, une méthode de synthèse des acides alcools-α par fixation directe du groupement -CHOH-CO²H sur un radical R, quelconque. Comme, d'ailleurs, le rendement est très satisfaisant (75 à 80 0/0), la méthode serait pratiquement utilisable s'il était possible d'obtenir aisément et en grande quantité le chloro-éthoxyacétate d'éthyle. Des recherches effectuées à ce dernier point de vue ne nous avaient pas encore fourni de bons résultats, quand, tout récemment, M. Mylo a réussi à préparer ce corps, avec des rendements excellents, par action du perchlorure de phosphore sur le diéthoxyacétate d'éthyle (*D. ch. G.*, t. **44**, p. 3211).

Condensation du chloro-éthoxyacétate d'éthyle avec l'iodure de zinc-propyle.

20 gr. de chloro-éthoxyacétate d'éthyle sont condensés avec le dérivé organo-métallique préparé en partant de : Iodure de propyle, 16 gr. ; couple zinc-cuivre, 17 gr. ; acétate d'éthyle, 4gr,7 ; toluène, 8 gr.

Le mélange est chauffé au bain-marie à 110° environ un quart d'heure. Après avoir ajouté 8 gr. de toluène, on décante la couche limpide et la condensation s'effectue en ajoutant peu à peu le chloro-éthoxyacétate d'éthyle dilué dans 20 gr. de toluène. On opère en refroidissant dans le mélange réfrigérant glace-sel. On ne constate aucun dégagement gazeux et la masse s'échauffe. Après un repos

d'une demi-heure dans le mélange réfrigérant, le produit est décomposé par l'eau. Ensuite on fait un lavage à l'acide sulfurique, au sulfate d'ammoniaque et au bicarbonate de potassium, on sèche la solution toluénique sur le sulfate de sodium anhydre. Le toluène est chassé dans un vide de 60 mm., puis on distille dans un bon vide. Deux rectifications donnent sans difficulté 13 gr. d'α-éthoxy-*n*-valérate d'éthyle bouillant à 76° sous 12^{mm},5. Il ne se forme aucun autre produit dans la réaction.

L'α-éthoxy-*n*-valérate d'éthyle est un liquide mobile, donnant à l'analyse les résultats suivants : Substance : 0^{gr},1948 ; CO^2, 0^{gr},4425 ; H^2O, 0^{gr},1823. — Trouvé : C 0/0, 61,95 ; H, 10,47. — Calculé pour $C^9H^{18}O^3$; C 0/0, 62,02 ; H, 10,41.

Acide α-éthoxy-n-valérique. — Nous avons saponifié l'éther au moyen de la potasse caustique à 50 0/0, en utilisant, pour une molécule d'éther éthoxyvalérique, une molécule un tiers de potasse. On termine la saponification en chauffant une demi-heure au bain-marie. Après avoir chassé l'alcool, en chauffant au bain-marie, dans le vide, on acidifie par l'acide chlorhydrique ; après épuisement à l'éther, la solution est lavée à l'eau et, après l'avoir séchée sur le sulfate de sodium anhydre, on chasse l'éther. Par distillation dans un bon vide, on obtient l'acide pur, qui bout très bien à 124° sous 17 mm. — Substance : 0^{gr},1765 ; CO^2, 0^{gr},3715 ; H^2O, 0^{gr},1527. — Trouvé : C 0/0, 57,41 ; H, 9,68. — Calculé pour $C^7H^{14}O^3$: C 0/0, 57,49 ; H, 9,65.

Pour faciliter l'identification de cet acide, nous en avons préparé un dérivé solide : l'anilide. Ce corps se forme très aisément en faisant bouillir l'acide avec de l'aniline pendant deux heures. L'anilide obtenue fond à 68°, comme le dérivé obtenu synthétiquement et le mélange des deux corps fond encore au même point. Il ne saurait donc y avoir aucun doute sur la constitution de l'acide éthoxyvalérique obtenu par l'action de l'iodure de zinc-propyle sur le chloro-éthoxyacétate d'éthyle.

Préparation synthétique de l'acide α-éthoxy-n-valérique.

Nous sommes partis de l'acide valérique normal, obtenu par l'action du bromure de propyle sur le malonate d'éthyle sodé et décomposition consécutive de l'acide propylmalonique par la chaleur. Cet acide valérique normal, traité par le trichlorure de phosphore dans la proportion d'une molécule de trichlorure de phosphore pour trois molécules d'acide conduit au chlorure d'acide correspondant. Le mélange est chauffé au bain-marie à 45°,

jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, puis on traite par le brome (une molécule plus 25 0/0) que l'on ajoute goutte à goutte, en élevant progressivement la température jusqu'à l'ébullition du bain-marie. La bromuration étant terminée, on traite le chlorure d'acide α-bromo-valérique par l'alcool absolu, dans la proportion de deux molécules d'alcool pour une molécule d'acide valérique normal; on a soin d'ajouter le chlorure d'acide valérique bromé peu à peu dans l'alcool, de manière à maintenir une douce ébullition. On laisse ensuite refroidir et, en versant sur la glace, l'éther bromé se sépare. Après lui avoir fait subir les traitements usuels (lavage à l'eau, traitement au bisulfite de sodium pour éliminer l'excès de brome), on le sèche sur le sulfate de sodium anhydre et on le distille.

Ethoxy-n-valérate d'éthyle $CH^3-(CH^2)^2-CH(O-C^2H^5)CO^2-C^2H^5$. — 271 gr. d'α-bromo-valérate d'éthyle ont été traités par l'éthylate de sodium obtenu en partant de 334 gr. d'alcool absolu et 33 gr. de sodium, soit une molécule plus 15 0/0. On achève la réaction en chauffant à 90°, au bain-marie, pendant un quart d'heure. On essore, pour éliminer le bromure alcalin, puis on chasse alors l'alcool, par distillation dans le vide. Le résidu est repris par l'eau, on décante la couche surnageante qui, lavée, puis séchée, est soumise à la distillation dans le vide. Deux fractionnements consécutifs donnent ainsi 159 gr. d'éthoxy-*n*-valérate d'éthyle passant à 84° sous 17 mm., soit un rendement de 70 0/0. L'éther a été saponifié immédiatement, de manière à éliminer les traces de brome qu'il renferme.

Acide α-éthoxy-n-valérique. — Nous avons saponifié l'éther par la potasse en solution alcoolique. L'acide α-éthoxy-*n*-valérique constitue un liquide légèrement visqueux, bouillant à 114° sous 11 mm. — Substance : $0^{gr},2071$; CO^2, $0^{gr},4359$; H^2O, $0^{gr},1803$. — Trouvé : C 0/0, 57,41 ; H, 9,66. — Calculé pour $C^7H^{14}O^3$: C 0/0, 57,49; H, 9,65.

α-Ethoxy-n-valérate de calcium $(C^7H^{13}O^3)^2Ca.2H^2O$. — Obtenu par action de l'acide sur le carbonate de calcium, en présence d'eau. Cristallise dans l'eau.

Sel de cuivre $(C^7H^{13}O^3)^2Cu$. — Par double décomposition. Poudre verte, insoluble dans l'eau. — *Ether méthylique* $C^8H^{16}O^3$. Obtenu en éthérifiant l'acide au moyen de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique. Liquide mobile, bouillant à 70° sous 15 mm. — *Chlorure d'acide* $C^3H^7-CH(O-C^2H^5)-COCl$. On le prépare aisément par action du chlorure de thionyle sur l'acide. Liquide bouillant à 57-58° sous $12^{mm},5$. — *Amide* $C^3H^7-CH(OC^2H^5)-CONH$

Résulte de l'action du chlorure sur l'ammoniaque. Aiguilles blanches F. 91°. *Anilide* $C^3H^7CH(OC^2H^5).CO\text{-}NH\text{-}C^6H^5$. On l'obtient en traitant le chlorure d'acide par l'aniline. On purifie par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole F. 69°. — *P-toluide*. Ce corps, préparé comme l'anilide, est liquide. $Eb_{11,5} = 184°$.

N° 78. — Etude de quelques mélanges binaires contenant du camphre; par M. JOUNIAUX.

(22.1.1912)

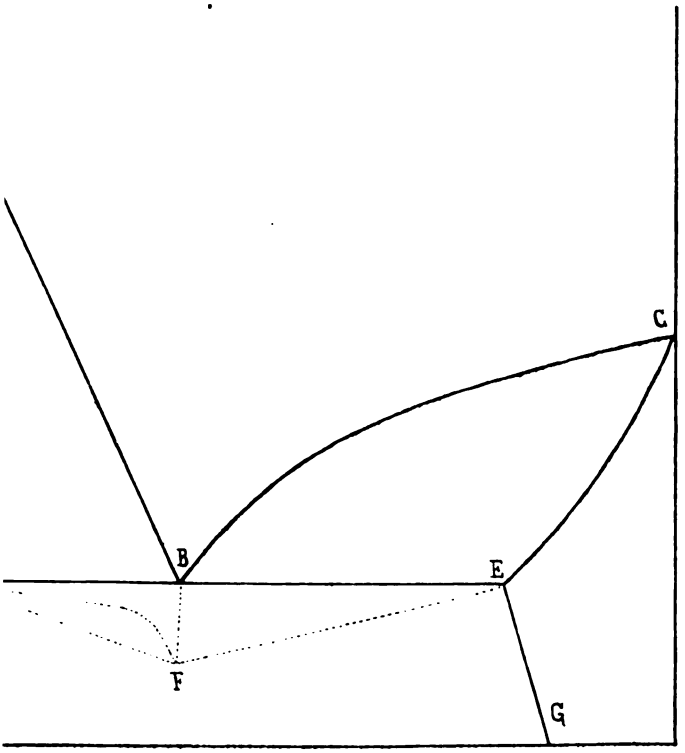
Lorsqu'à du camphre pur, on ajoute des quantités progressivement croissantes de l'un des composés suivants :

Naphtalène;
α-Mononitronaphtalène;
β-Naphtylamine;
Pyrogallol;
Acide benzoïque;

on observe que les températures de solidification commençante baissent très régulièrement lorsque la teneur du 2e composant augmente dans le mélange : les points déterminés se trouvent sur une droite AB qui, partant du point de fusion A du camphre pur, descend rapidement pour aboutir au point de fusion B de l'eutectique. A partir de ce point, les températures de solidification commençante s'élèvent constamment au fur et à mesure que la teneur en camphre diminuant, la composition du système se rapproche de plus en plus de celle du second constituant pur, le lieu des points ainsi déterminés constitue une courbe BC parfaitement régulière, tournant sa concavité vers l'axe des x, aboutissant finalement au point de solidification C du 2e composant pur.

Les cristaux qui se déposent au sein de la masse liquide, par un abaissement convenable de température, présentent des caractères différents suivant que le camphre ou le second constituant sont en excès dans le mélange par rapport à la composition de l'eutectique. Si le camphre prédomine, les premiers cristaux qui se déposent le long de la droite AB, se présentent sous la forme de cristallites floconneuses qui ne tardent pas à s'agglomérer en donnant une gelée consistante, translucide à chaud, présentant sur ses bords des irisations très marquées; le long de la courbe BC au contraire, la solidification commençante est caractérisée par le dépôt de fines aiguilles transparentes et brillantes.

ıt aux températures de solidification finissante, elles sont ement identiques, en sorte que les points représentatifs ent sur une même droite DE, parallèle à l'axe des x. Si la BE est susceptible d'être construite par points avec une très netteté, il faut observer que la détermination expérimen- BD est très pénible, surtout dans les régions avoisinant le) : la vitesse de cristallisation de l'eutectique dans la gelée



:ante formée par le camphre solidifié, est extrêmement lente phénomènes de surfusion se produisent. Il m'a été malheu- ıent impossible de les éviter : d'une part, l'agitation est e ; d'autre part, le procédé qui consiste à amorcer avec une le d'un cristal, formé dans une expérience précédente, est ıce. Cependant, l'allure des courbes de refroidissement, tude des surfusions observées qui diminue d'ailleurs lors- s'avance de D vers B, l'aspect même du mélange solide,

permettent d'affirmer que les segments DB et BE sont dans le prolongement l'un de l'autre.

Il faut observer que la cristallisation de l'eutectique présente, elle aussi, des caractères particuliers : elle est caractérisée par la formation d'aiguilles radiées, opaques, d'un blanc pur, qui peu à peu envahissent toute la masse. Ce phénomène est tellement net, que par le seul aspect du mélange en expérience, on peut affirmer ou non l'existence d'un eutectique dans ce mélange.

Il est intéressant de faire remarquer que si, à du camphre pur, on ajoute une petite quantité de l'un des constituants examinés, 2 à 3 molécules 0/0 du mélange total, on observe la solidification de l'eutectique dans le système soumis au refroidissement, en d'autres termes que la droite BD se termine bien près de l'axe des *y*. L'expérience montre donc que le camphre en excès ne forme pas de cristaux mixtes avec le 2e constituant pur qui est parconséquent insoluble à l'état solide. On est par conséquent conduit à cette conclusion que les cristaux qui se précipitent le long de la ligne AB sont constitués par du camphre pur.

A ce point de vue particulier, la seconde partie des courbes de fusibilité présente un caractère different : à partir du point E, le lieu des points de solidification finissante se relève assez rapidement et trace une courbe qui aboutit en C au point de fusion du second constituant pur ; les points de cette courbe ne peuvent être déterminés que si le système est soumis à un refroidissement lent.

J'ai pu d'ailleurs fixer avec une certaine précision les extrémités de la droite DE par la construction de la ligne des paliers de solidification eutectique d'après Tammann : si on porte en abscisses, les compositions moléculaires du mélange initial et en ordonnées les valeurs, calculées à l'aide des courbes de refroidissement, de la fraction relative d'eutectique dans le mélange, on observe que les résultats obtenus viennent se ranger sur une ligne DFE, la portion FE étant une droite et la portion FD une courbe tangente vers D à la ligne des points de solidification finissante ; pour cette dernière partie, il est probable que les surfusions observées faussent les résultats obtenus. J'ai remarqué, en effet, que si on considère la durée de cristallisation de l'eutectique comme étant définie, non pas par la portion d'horizontale passant par la température maximum atteinte par le thermomètre, lorsque la surfusion a cessé, et limitée par les tangentes aux deux parties de la courbe de refroidissement, mais par la portion d'horizontale passant par le point de solidification de l'eutectique et limitée d'une part par

a courbe de refroidissement avant la cristallisation et, d'autre part, par le prolongement de la tangente à la partie terminale de la courbe de refroidissement, les valeurs trouvées de la fraction relative d'eutectique dans le mélange, se rangent sur une droite qui partant du point F, vient couper la droite DE en un point D, très près de l'axe des coordonnées.

Enfin, dans les cas étudiés, j'ai pu déterminer expérimentalement, au moins un point de la ligne EG, lieu des températures de transformation des cristaux mixtes solides en eutectique. Par un refroidissement convenable, il est aisé d'observer le changement des cristaux mixtes incolores, transparents, en cristaux d'eutectique blancs et opaques.

Les tableaux suivants résument les résultats numériques obtenus. Je ne reviendrai pas sur le système camphre-naphtalène qui a fait l'objet d'une note précédente (1).

1° *Camphre et α-mononitronaphtalène.*

Composition moléculaire p. 100 du mélange.		Température de solidification commençante.	Température de solidification finissante.	Fraction relative d'eutectique à une constante près.	Température de transformation des cristaux mixtes en eutectique.
En camphre.	En α-mononitronaphtalène,				
100	0	178°	»	»	
90	10	144,8	»	»	
70	30	78,8	»	»	
60	40	46	27°1	0,198	
50	50	29	27,3	0,35	
40	60	34,8	26,8	0,117	
30	70	40,5	30	»	3°8
20	80	46,5	38	»	
10	90	52,2	46,75	»	
0	100	58	»	»	

L'eutectique est formé de 54 molécules de camphre pour 46 du dérivé nitré. J'ai observé la cristallisation de cet eutectique dans tous les mélanges renfermant de 2 à 64 molécules d'α-mononitronaphtalène 0/0 du mélange total ; si ces mélanges sont plus riches en dérivé nitré, ils ne laissent plus déposer que des cristaux mixtes dans leur solidification complète.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4) t. 11, p. 129 ; 1912.

2° *Camphre et β-naphtylamine.*

Composition moléculaire p. 100 du mélange.		Température de solidification commençante.	Température de solidification finissante.	Fraction relative d'eutectique à une constante près.	Températ de transformat des cristau mixtes en eutectiq
En camphre.	En β-naphtylamine.				
100	0	178°	»	»	
90	10	144,8	»	»	
80	20	110,8	»	»	
70	30	76,8	52°6 (surf.)	0,754	
60	40	62	55	0,76	
50	50	74	54,8	0,60	
40	60	84,5	54,7	0,39	
30	70	92 8	54	0,19	
20	80	100	53	négligeable.	
10	90	105,8	81	»	+ 5°
0	100	111,3	»	»	

L'eutectique est formé de 64 molécules de camphre pour 36 β-naphtylamine.

3° *Camphre et pyrogallol.*

Composition moléculaire p. 100 du mélange.		Température de solidification commençante.	Température de solidification finissante.	Fraction relative d'eutectique à une constante près.	Températ de transformat des cristau mixtes en eutectiq
En camphre.	En pyrogallol.				
100	0	178°			
90	10	144,8			
80	20	111			
70	30	30	17°6 (surf.)		
65	35	35	21		
60	40	50			
50	50	73			
40	60	93			
30	70	108			
20	80	118,8			
10	90	125,8			
8,7	91,3	126,2			
0	100	130,8			

Il ne m'a pas été possible, dans ce cas particulier, de détermi avec une précision satisfaisante le lieu des points de solidificat finissante. Lorsque le mélange est riche en camphre, on rencon

une difficulté que j'ai déjà signalée. Lorsqu'au contraire, ce mélange est riche en acide pyrogallique, il devient tellement épais et visqueux par le refroidissement que, vers 20°, il est presque impossible de l'agiter ; dans ces conditions, on observe des surfusions considérables et les mesures thermométriques manquent de rigueur. La seule chose que je puisse affirmer est que l'eutectique fond à 21° : cet eutectique renferme environ 69 molécules de camphre pour 31 de pyrogallol.

4° *Camphre et acide benzoïque.*

Composition moléculaire du mélange.		Température de solidification commençante.	Température de solidification finissante.	Fraction relative d'eutectique à une constante près.	Température de transformation des cristaux mixtes en eutectique.
En camphre.	En acide benzoïque.				
100	0	178°	»		
95	5	161,8	»	»	
90	10	145,5			
80	20	112,8	»	»	
70	30	80,2	56°1 surf.	0,59	
60	40	60,4	57,2	0,71	
50	50	73,5	57,2	0,57	
40	60	85,3	57,2	0,43	
30	70	95,3	57,2	0,28	
20	80	105,2	57	0,17	
10	90	113,3	57	négligeable.	
5	95	117,2	91	»	10°2
0	100	121,2	»	»	

L'eutectique est formé de 63 molécules de camphre pour 37 d'acide benzoïque ; il fond à 27°,2.

Les expériences qui précèdent montrent, en particulier, que :

1° Si à du camphre pur, on ajoute l'un des composés définis mentionnés, les premiers cristaux qui se déposent pendant le refroidissement du mélange porté à l'état liquide, sont constitués par du camphre pur, pourvu que la proportion de ce composé défini ne dépasse pas en général 30 molécules 0/0 du mélange total.

2° Si du camphre pur est additionné d'une quantité, même très faible, d'un composé défini, on observe un abaissement très sensible de la température de solidification commençante. On sait depuis longtemps que le camphre est incompatible, au point de vue pharmaceutique, avec les dérivés phénoliques : mono et

polyphénols, acides-phénols, éthers phénoliques, etc... En des proportions convenables, les mélanges formés sont liquides aux températures habituelles des laboratoires : l'abaissement du point de solidification dépasse 150°. J'ai montré que cette propriété du camphre n'était pas particulière au groupement phénolique, mais qu'elle s'étendait à d'autres classes de corps, à des degrés variables avec la nature de la substance ajoutée.

Le camphre présente donc les qualités requises d'un bon solvant cryoscopique. Je montrerai prochainement les avantages que présente l'utilisation de ce corps dans la détermination des poids moléculaires.

(Faculté des Sciences de Lille.)

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur le poids atomique des éléments dominants ; G. D. HINRICHS (*C. R.*, t. **153**, p. 817 ; 10.1911). — L'auteur classe ses déterminations de poids atomiques (*Bull.* (4), t. **3**, p. 218, 117 ; t. **7**, p. 254, 748) d'après leur degré d'exactitude. Il trouve ainsi un certain nombre d'éléments (O, Cl, Ag, C, Na, S, Br, H, Na, K) qu'il appelle *éléments dominants*, pour lesquel l'écart entre le poids atomique vrai et le poids atomique absolu est négligeable ($< 0{,}012$). Il est donc certain que, pour ces éléments, le poids atomique vrai est identique au poids atomique absolu, c'est-à-dire est un nombre entier. P. CARRÉ.

Sur une relation générale entre les propriétés physiques des corps : application aux densités ; G. Ter GAZARIAN (*C. R.*, t. **153**, p. 871 ; 11.1911). — L'auteur établit que les D des corps à l'état liquide, les coefficients de viscosité, les hauteurs d'ascension capillaire, le diamètre rectiligne, et la chaleur latente de vaporisation obéissent à la loi générale suivante : à des T également éloignées des T critiques respectives, les quotients des nombres représentant chacune de ces propriétés pour deux corps quelconques varient linéairement avec T : $Q_2 = Q_1 + C(t'_2 - t'_1)$, Q_1 et Q_2 étant, par exemple, les quotients des nombres représentant les D des corps comparées aux températures t'_1 et t'_2 analogues, c'est-à-dire également éloignées des T critiques. Cette relation est

vérifiée dans le cas de NH^3, CO, C^6H^6 et l'ac. acétique, rapportés au pentane. P. CARRÉ.

Sur une relation générale entre les propriétés physiques des corps : application à la viscosité, la capillarité, l'énergie superficielle, la chaleur de vaporisation, le diamètre rectiligne; G. Ter GAZARIAN (*C. R.*, t. **153**, p. 1071; 11.1911). — La relation précédemment indiquée (voir le mémoire ci-dessus) a été vérifiée : pour les coefficients de viscosité, sur l'octane, l'hexane, le toluène et Br (les alcools autres que CH^4O et les alc. éthylique, propylique, isopropylique et butylique, C^6H^6, $C^2H^4Cl^2$ et CCl^4 s'écartent considérablement de la loi); pour la capillarité, sur C^6H^6, l'ac. acétique, le formiate de méthyle et l'alcool; pour les chaleurs latentes de vaporisation, sur le formiate d'éthyle et l'alcool; pour le diamètre rectiligne sur l'alcool; CH^4O ne suit pas la loi. P. CARRÉ.

Cryoscopie dans l'hyposulfite de sodium fondu; A. BOUTARIC (*C. R.*, t. **153**, p. 876; 11.1911). — Le point de congélation de $S^2O^3Na^2.5H^2O$ est 48°,5. La T d'équilibre entre le sel à $5H^2O$ solide et le sel à $2H^2O$ solide et la solution est 48°,2. La cryoscopie de l'urée, du glucose, du sucre et des sels de Na dans $S^2O^3Na^2,5H^2O$ donne un abaissement moléculaire voisin de 44°. Les sels de métaux autres que Na sont ionisés; $S^2O^3Na^2.5H^2O$ fondu semble donc se comporter comme une sol. aq. conc. où l'eau conserve son pouvoir ionisant. P. CARRÉ.

Sur la tension d'expansibilité d'un fluide normal; L. GAY (*C. R.*, t. **153**, p. 722; 10.1911). — L'auteur démontre la relation

$$\log \pi = \log \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{EL - RT + PV}{RT}$$

dans laquelle π est la tension d'expansibilité du fluide à temp. constante T, V son volume mol., b, le covolume et L la chaleur latente mol. d'idéalisation. Il l'a vérifiée expérimentalement dans le cas de C^6H^6. Cette vérification expérimentale constitue une méthode simple et commode de caractérisation des liquides normaux et de détermination du covolume et de la pression interne de ces liquides. P. CARRÉ.

Sur la volatilité des composés sulfurés; M. DELÉPINE (*C. R.*, t. **153**, p. 725; 10.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 904.

P. CARRÉ.

Sur [illegible] équilibres chimiques en solution ; R. DUBRISAY (*C. R.*, t. **153**, p. 1076-1078; 11.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 316. P. CARRÉ.

Sur la théorie des solutions ; A. COLSON (*C. R.*, t. **153**, p. 719; 10.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 1007,1008.

P. CARRÉ.

La dissolécule et la formule de Van't Hoff ; A COLSON (*C.R.*, t. **153**, p. 1074 ; 11.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 576,1008.

P. CARRÉ.

L'osmométrie des solutions salines et la théorie des ions d'Arrhénius ; E. FOUARD (*C. R.*, t. **158**, p. 769 ; 10.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 1007. P. CARRÉ.

Sur le mécanisme de l'osmose ; E. FOUARD (*C. R.*, t. **153**, p. 1152-1155; 12.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 1007.

P. CARRÉ.

Au sujet de nouvelles hypothèses sur l'état moléculaire des corps en solution ; P. GIRARD et **V. HENRI** (*C. R.*, t. **153**, p. 946; 11.1911), — Critique des communications de A. Colson (*Bull.* (4), t. **9**, p. 1007-1008) et Fouard (*Bull.* (4), t. **9**, p. 1007) sur ce sujet. P. CARRÉ.

Réfraction moléculaire des composés azoïques ; H. DUVAL (*C. R.*, t. **153**, p. 874; 11.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 17.

P. CARRÉ.

Sur les indices de réfraction des cristaux liquides mixtes ; P. GAUBERT (*C. R.*, t. **153**, p. 1158 ; 12.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 230. — L'auteur a mesuré les indices de réfraction de quelques éthers sels de la cholestérine, mélangés soit à des substances fondues isotropes, soit à des liquides anisotropes. Les résultats obtenus montrent que le *p*-azoxyphénétol et le *p*-azoxyanisol agissent de la même manière sur la valeur des indices du caprate. Le calcul indique que les indices des crist. mixtes positifs suivent à peu près les règles des mélanges des crist. isomorphes solides. Pour expliquer l'anomalie de la biréfringence des crist. liq. négatifs, on peut admettre que le *p*-azoxyanisol et le *p*-azoxyphénétol présentent une phase négative encore inconnue

et ce sont les cristaux de cette dernière qui se mélangeraient avec ceux de la phase négative du [illegible] [illegible]

[illegible]

Sur la quantité d'émanation du radium dégagée de l'une des sources de Colombières sur Orb. Hérault. J. DANNE et V. CREMIEU. (C. R., t. 153, p. [illegible]). — La quantité d'émanation, exprimée en mmgr. [illegible] contenue dans [illegible] de gaz est de [illegible] pour la source [illegible] pour la source Cabanel et [illegible] pour la source [illegible] cette dernière, en raison de son débit élevé, fournit une quantité d'émanation de [illegible] mmgr. min. par 24 heures, le gaz qu'elle dégage renferme [illegible] environ de CO^2.

[illegible]

Recherches sur la radio-activité des eaux de Vals-les-Bains. CHASPOUL et J. de BEAUJEU. (C. R., t. 153, p. [illegible], 11.1911). — La radio-activité des gaz dégagés à la source, exprimée en mmgr. [illegible] de RaBr² pour [illegible] des eaux est comprise entre 0,0[illegible] et [illegible]. Pour ces eaux bicarbonatées sodiques, la radio-activité paraît varier dans le même sens que la quantité de CO^2 libre.

[illegible]

L'ammoniaque dans les pluies et les neiges des stations d'observation de la mission Charcot. M. MUNTZ et E. LAINÉ. (C. R., t. 153, p. [illegible], 10.1911). — Les neiges recueillies au voisinage du pôle Sud renfermaient [illegible] de NH par litre d'eau, la moyenne était [illegible]. Pour les pluies, le maximum a été de [illegible], le minimum de [illegible], avec une moyenne de [illegible]. Cette répartition de NH dans les pluies et les neiges est voisine de celle qui a été obtenue dans les diverses stations d'Europe.

[illegible]

La proportion d'acide carbonique dans l'air des régions antarctiques. A. MUNTZ et E. LAINÉ. (C. R., t. 153, p. [illegible], 12.1911). — L'air des régions antarctiques renferme en moyenne 2 vol. 0524 de CO^2 pour [illegible]. La T[illegible] comprise entre + 1 et — 2, la tension de [illegible] est très faible. Ces résultats confirment [illegible] de Schlœsing sur les échanges de CO^2 entre les eaux marines et l'air.

[illegible]

Sur la formation d'eau oxygénée sous l'influence de l'effluve électrique ; A. BESSON (*C. R.*, t. **153**, p. 877 ; 11.1911). — L'auteur montre que H^2O^2 peut se former par l'action des effluves électriques sur de l'air raréfié humide, à une T assez basse. Ces conditions se trouvant réalisées dans les hautes régions de l'atmosphère, ce peut être là l'une des origines de H^2O^2 rencontrée dans les eaux de pluie. P. CARRÉ.

Sur la fabrication industrielle de l'azote pur ; G. CLAUDE (*C. R.*, t. **153**, p. 264 ; 10.1911). — L'auteur a réussi à obtenir par dist. fract. de l'air liquide et épuration finale au moyen d'un lavage dans N liq. à 0,4 0/0 de O, un azote à 99,9 0/0 (couramment 99,7 0/0), utilisable pour la fabrication de la cyanamide de Ca. P. CARRÉ.

Formation et décomposition de corps anhydres ; cas de l'anhydride iodique ; M. GUICHARD (*C. R.*, t. **153**, p. 1226 ; 12.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **12**, p. 428. P. CARRÉ.

Sur les propriétés électriques des métaux alcalins, du rhodium et de l'iridium ; BRONIEWSKI et **HACKSPILL** (*C. R.*, t. **153**, p. 814 ; 10.1911). — Les métaux alcalins purs, prép. selon la méthode indiquée par l'un des auteurs (*Bull.* (4), t. **9**, p. 446), ont donné pour leur pouvoir thermo-électrique par rapport à Pb les nombres suivants, exprimés en microvolts : Cs, $+0,66-0,001\,t$; Rb, $-8,26-0,0302\,t$; K, $-11,33-0,0376\,t$; Na, $-4,16-0,0144\,t$. Les mesures ont été faites entre 0 et $-183°$ par rapport à Cu dont on connaît le pouvoir thermoélectrique exact par rapport à Pb. La courbe représentant la variation de la force thermoélectrique de Rb avec T présente un point anguleux vers 38° (P. F. de Rb) ; celle de Cs présente à 28° une rupture qui peut s'expliquer en admettant qu'à la T de F, Cs sol. a un potentiel supérieur de 20 microvolts à celui de Cs liq. Les mesures effectuées sur Rh et Ir par rapport à Pb, entre $-78°$ et $100°$ ont donné pour Rh, $+2,17+0,0005\,t$; pour Ir, $+2,44-0,0014\,t$. Rh paraît subir au-dessus de $-80°$ une transformation mol. analogue à celle de Cu (Broniewsky, *Journ. de Ch. Phys.*, t. **5**, p. 57, 1907). P. CARRÉ.

Sur le dimorphisme du bichromate de rubidium ; J. A. LE BEL (*C. R.*, t. **153**, p. 1081 ; 11.1911). — On peut obtenir à volonté le sel rouge ou jaune selon que l'on opère en présence

d'un peu d'acide ou d'un peu de base, indépendamment de T. Lorsqu'on dépose un cristal rouge dans une sol. déposant des crist. jaunes, ce cristal finit par disparaître. La variété rouge est donc plus soluble puisqu'elle se dissout alors que les crist. jaunes augmentent. P. CARRÉ.

Résistivité électrique des aciers spéciaux ; **O. BOUDOUARD** (*C. R.*, t. **153**, p. 1475 ; 12.1911). — La résistivité électrique des aciers au C croît avec la teneur en C. Dans les aciers au Ni, à proportions égales de Ni, elle augmente considérablement avec la teneur en C ; elle est maximum pour $NiFe^2$. Elle ne paraît pas influencée par C dans le cas des aciers au Mn, et est maximum pour 12-13 0/0 de Mn. Dans les aciers au Cr on observe des irrégularités très importantes, qu'il y ait peu ou beaucoup de C. Dans les aciers au Tu, l'état du métal ne modifie pas sensiblement la résistivité qui passe par un maximum, puis par un minimum pour croître ensuite. Ainsi que l'a montré Benedicks, la résistance électrique des aciers, à T ordinaire, se laisse exprimer par une fonction linéaire de la somme des valeurs en C des éléments dissous dans Fe. P. CARRÉ.

Sur une combinaison de sulfate ferrique et d'alcool ; contribution à la constitution du sulfate ferrique ; **A. RECOURA** (*C. R.*, t. **153**, p. 1223 ; 12.1911). — Voir *Bull.* (4). t. **1**, p. 1100. — Le sulfate $(SO^4)^3Fe^2 + 3H^2O$, se rapproche, par sa constitution et ses propriétés, du sulfate vert de Cr à $5H^2O$. Il en diffère, en ce qu'il ne peut fixer qu'une seule mol. de SO^4H^2 au lieu de 3 que fixe le sulfate de Cr, propriété que celui-ci doit à la présence de $2H^2O$ en plus ; et, en ce qu'il peut se combiner avec 2 mol. d'alcool pour former le *composé* $(Fe^2.3SO^3)(OH)^4(OC^2H^5)^2 + H^2O$, perdant H^2O à 105° et $H^2O + 2C^2H^6O$ à 115° ; cette fixation de 2 mol. d'alcool est due à la présence de 2 OH acides, qui, dans le cas du sulfate chromique, sont inclus dans le complexe.

P. CARRÉ.

Sur le chlorure europeux ; **G. URBAIN** et **F. BOURION** (*C. R.*, t. **153**, p. 1155 ; 11.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 1051.

P. CARRÉ.

Sur l'emploi de l'ammoniac liquide dans les réactions chimiques ; **E. CHABLAY** (*C. R.*, t. **153**, p. 819 ; 10.1911). — Les alcoolates alcalino-terreux s'obtiennent facilement par double

déc. entre les alcoolates alcalins et les nitrates alcalino-terreux en sol. dans NH^3 liquide, ou encore par l'action des alcools sur les métaux-ammoniums correspondants. L'auteur a ainsi préparé : les méthylate, éthylate, propylate et butylate de Ca, Sr et Ba.

P. CARRÉ.

Recherches sur les alcoolates métalliques ; E. CHABLAY (*C. R.*, t. **153**, p. 953 ; 11.1911). — L'auteur applique la méthode décrite (voir mémoire précédent) à la prép. des méthylates, éthylates, isobutylates et amylates alcalino-terreux et de Pb. Tous ces alcoolates sont des produits blancs très sensibles à l'action de la chaleur et de l'humidité. P. CARRÉ.

Sur les éthylates de calcium ; DE FORCRAND (*C. R.*, t. **153**, p. 1441 ; 12.1911). — Lorsqu'on maintient en présence de SO^4H^2 l'éthylate $(C^2H^5O)^2Ca + 2C^2H^6O$, à T ordinaire, on obtient des produits de plus en plus riches en CaO. L'auteur explique ce phénomène, conformément aux réactions catalytiques de Senderens et Sabatier, par la production catalytique d'oxyde d'éthyle et d'éthylène, par l'action de la chaleur sur l'alc. éthylique et sur l'éthylate.

P. CARRÉ.

Sur la stabilité de divers types de poudre sans fumée vis-à-vis des rayons ultra-violets ; D. BERTHELOT et E. GAUDECHON (*C. R.*, t. **153**, p. 1220 ; 12.1911). — Les rayons ultra-violets accélèrent la déc. spontanée des poudres à base de nitro-cellulose (poudre B) et de nitroglycérine (balistites, cordites, poudres C, I et A.1, poudre C.G., etc.). La poudre B résiste mieux que les poudres à base de nitroglycérine. P. CARRÉ.

Sur les amides hypoiodeux ; E. BOISMENU (*C. R.*, t. **153**, p. 948 ; 11.1911). — L'action de IOH naissant sur les amides est comparable à celle de BrOH (*Bull.* (4), t. **11**, p. 355). Elle fournit des amides iodées qui présentent les caractères d'amides mixtes de IOH. Ces corps sont très instables, d'autant plus que leur poids mol. est plus faible. On a préparé : l'*acétamide iodée* (sol. d'acétamide dans l'éther acétique + I + AgOH), crist. blancs F. 143° (déc.) sol. alcool, acétone, CH^4O, peu sol. éther, insol. C^6H^6 et $CHCl^3$; la *propionamide iodée*, crist. F. 128° (déc.) ; la *formamide iodée*, crist. F. 95° (déc.) très instable. La benzamide iodée n'a pu être obtenue à l'état de pureté. P. CARRÉ.

Sur l'acide lactarinique; J. **BOUGAULT** et **C. CHARAUX** (*C. R.*, t. **153**, p. 880; 11.1911). — L'ac. lactarinique antérieurement décrit (*Bull.* (4), t. **11**, p. 310 est l'*ac. céto-6-stéarique* $CH^3(CH^2)^{11}CO.(CH^2)^4.CO^2H$. En effet, son oxime, isomérisée par SO^4H^2 conc., fournit un mélange de 2 substances (non isolées) qui d'après leurs produits d'hydrolyse doivent être $CH^3(CH^2)^{11}NH.CO.(CH^2)^4CO^2H$ et $CH^3.(CH^2)^{11}.CONH.(CH^2)^4.CO^2H$; parmi ces produits d'hydrolyse, on a isolé : l'ac. adipique; l'ac. saturé normal $C^{12}H^{25}CO^2H$, F. 41°, et l'amine $C^{12}H^{27}NH^2$. P. CARRÉ.

Condensation des acides aminés en présence de la glycérine : cycloglycylglycines et polypeptides; **L. C. MAILLARD** (*C. R.*, t. **153**, p. 1078; 11.1911). — Le glycocolle, chauffé à 170° avec la glycérine, se transforme en anhydride corresp. que l'auteur propose de nommer *cycloglycylglycine*. On peut aussi isoler une substance transitoire, la *triglycylglycine* $NH^2.CH^2.CO.(NH.CH^2.CO)^2.NH.CH^2.CO^2H$, qui s'anhydridise à son tour en une *cyclopolylglycylglycine* $(NH.CH^2.CO)^n$, peut-être la cycloheptaglycylglycine et qui peut aussi donner de la *pentaglycylglycine*. La même méthode a permis de transformer la sarcosine en *cyclosarcosylsarcosine*, l'alanine en *cycloalanylalanine* et la leucine en *cycloleucylleucine*; elle permet aussi d'obtenir des cycloglycylglycines mixtes comme la *cycloleucylvaline*. L'auteur pense qu'il se forme transitoirement un éther glycérique peu stable, et considère comme possible que les diastases des êtres vivants réalisent des synthèses de ce type. P. CARRÉ.

Essai de préparation directe de l'aldéhyde tétrolique; **P. L. VIGUIER** (*C. R.*, t. **153**, p. 955; 11.1911). — L'action du bromure d'allylène-Mg sur la diéthylformiamide ne fournit pas l'ald. tétrolique $CH^3.C\equiv C.CHO$, mais le *diéthylamino-4-heptadiine-2.3.5.6*, $(CH^3.C\equiv C)^2CH.N(C^2H^5)^2$, huile incolore, d'odeur désagréable, insol. eau, $Eb_{14-15}=99-99°,5$, $D_{18}=0,871$, $n_D^{18}=1,477$; *picrate*, aig. jaunes (alcool) F. 169°; *chloroplatinate* $(C^{11}H^{17}N)^2.2HCl.2H^2O$, crist. orangés, déc. à 120°; *iodo-éthylate*, aig. incolores déc. à 148-150°. La réaction secondaire observée par Bouveault (*Bull.* (3), t. **31**, p. 1322) dans le traitement des formiamides disubstituées par les organo-Mg devient donc ici la réaction principale. L'action du bromure d'allylène-Mg sur le formiate d'éthyle à −20° ne donne pas non plus d'ald. tétrolique, mais de l'*heptadiine-2.3.5.6-ol-4* $[CH^3.C\equiv C]^2CHOH$, lamelles nacrées (CCl^4), F. 105-106°, $Eb_{15}>80°$. L'application de la méthode de Moureu et Delange

(*Bull.* [3], t. **27**, p. 374 ; t. **31**, p. 1327) à l'allylène sodé et au formiate d'éthyle paraît donner un peu d'ald. tétrolique.

P. CARRÉ.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde tétrolique et de son acétal ; P. L. VIGUIER (*C. R.*, t. **153**, p. 1231 ; 12.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 38. — La condens. de l'ald. tétrolique avec la phénylhydrazine et l'uréthane fournit respectivement du phényl-1-méthyl-5-pyrazol, et le *composé* $CH^3.C{\equiv}C\text{-}CH(NHCO^2C^2H^5)^2$, aig. (alcool) F. 188-189°. L'aniline ne se condense pas avec l'ald. tétrolique mais réagit sur son acétal pour donner le *dér.* $CH^3.C(NHC^6H^5){=}CH\text{-}CH{=}N\text{-}C^6H^5$, dont le *chlorhydrate* est en prismes orangés (alcool. aq.) déc. vers 160°. L'acétal fixe une mol. d'alcool pour former l'*acétal β-éthoxycrotonique* $CH^3.C(OC^2H^5){=}CH.CH(OC^2H^5)^2$, liquide incolore à odeur d'anis, Eb. = 190-195°, Eb_{15} = 82-86°, donnant par hydrolyse du triacétylbenzène et probablement de l'ald. acétylacétique, et par action sur la semicarbazide, l'*amide de l'ac. méthyl-5-pyrazol-carbonique-4* $\begin{matrix} C(CH^3)\text{-}N\text{-}CO.NH^2 \\ \| \qquad\qquad \geqslant N \\ CH\text{---}CH \end{matrix}$, lamelles (pétrole) ou aig. (C^6H^6) F. 127-128° ; ce dernier est déc. par les acides en CO^2,NH^3 et méthyl-5-pyrazol. Par oxydation spontanée à l'air, l'acétal-β-éthoxycrotonique se transforme en *ac. β-éthoxycrotonique*, prismes (alcool) déc. vers 140°.

P. CARRÉ.

Action de la monochlorurée sur les cétones ; A. BÉRAL et A. DETŒUF (*C. R.*, t. **153**, p. 1229 ; 12.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 1050 ; t. **11**, p. 355.

P. CARRÉ.

Sur les oxy-β-méthylthiophènes ; M. LANFRY (*C. R.*, t. **153**, p. 821 ; 10.1911). — Le β-méthylthiophène se comporte envers H^2O^2 de même façon que le thiophène (*Bull.* (4), t. **11**, p. 358). Il fournit du *dioxy-β-méthylthiophène* $C^4H^3SO^2CH^3$, liquide incolore d'odeur agréable, jaunissant à la lumière, Eb_{760} = 168-170°, D_{13} = 1,25 ; *dér. nitré* orangé, semi-liquide, instable ; et du *tétroxy β-méthylthiophène* $C^4H^3SO^4CH^3$, liquide, Eb_{760} = 187-189°, D_{13} = 1,37, *tétrabromure du dér. tribromé* $C^4Br^3(Br^4)SO^4CH^3$, liquide jaune, F = — 8°. L'action de H^2O^2 en proportion telle qu'il y ait moins de 0^{gr},7 d'O actif par gr. de carbure ne donne plus d'oxythiotolènes, mais un ppté brun incrist., sol. alcalis.

P. CARRÉ.

SUR LA

DÉCOMPOSITION ET LA STABILISATION

de la poudre B

Par M. E. BERGER

Ancien élève de l'École Polytechnique
Chimiste attaché au Laboratoire de la Commission des poudres
de Versailles.

Conférence faite devant la Société chimique de France le 16 mars 1912.

La découverte de la poudre sans fumée dite poudre B par M. l'Inspecteur Général Vieille a été le résultat logique de ses travaux sur la combustion par couches parallèles en vase clos. Ses recherches aboutirent à la transformation du coton poudre, substance connue depuis longtemps, mais dont on n'avait pu tirer grand chose au point de vue balistique, en une matière continue de densité élevée à structure dite colloïdale. Cette transformation effectuée sous l'action du mélange d'alcool et d'éther fournit une matière cornée, translucide, dans laquelle l'onde explosive ne passe pas et qui, même sous pression élevée, brûle jusqu'au bout en conservant une forme géométrique semblable à elle-même.

La poudre B fut la première poudre satisfaisant à cette condition de combustion par couches parallèles dont la réalisation a révolutionné la balistique ; elle est restée la seule. Les poudres à solvant actif, telles que la cordite n'en sont que des variantes. En vain on a essayé de donner aux corps cristallisés la continuité qui leur manquait par une compression énergique ; les résultats sont imparfaits et irréguliers. La matière comprimée fonctionne comme poudre pendant une série de tirs, puis tout d'un coup, l'*onde explosive passe* avec production d'une surpression

instantanée : déculassement ou éclatement de l'arme. Il manque à ces substances la viscosité propre à la structure colloïdale qui étouffe en quelque sorte les vibrations de l'onde explosive.

La découverte de M. l'Inspecteur Général Vieille, qui date de 25 ans, a donc gardé toute son importance. Voici comment elle est appréciée par notre collègue M. Simon, dans un article récent (1) : « C'est à dessein que j'emprunte au plus compétent des spécialistes étrangers — Guttmann — cette appréciation flatteuse de l'invention de notre compatriote. Elle met en la place qu'il mérite dans l'œuvre collective l'ingénieur qui, à peine âgé de trente ans, sans le secours d'aucun hasard, ni d'aucune collaboration, par l'effet d'une méthode parfaite au service d'une haute intelligence, dotait son pays d'une découverte qui le rendit maître de l'heure pendant deux ans. Dans les discussions fécondes ou stériles, calmes ou passionnées que suscite actuellement l'obsédant souvenir d'une affreuse catastrophe, il serait d'une monstrueuse ingratitude d'oublier le tribut de reconnaissance dû à ce grand savant et à ce grand Français. »

Pourtant, cette poudre B, unique, si parfaite au point de vue balistique qu'elle a plus que doublé la puissance de l'armement, n'est pas sans défaut ; c'est à elle, à tort ou à raison mais avec vraisemblance, qu'ont été attribués de douloureux accidents du temps de paix. Elle a le grave inconvénient d'être d'une conservation défectueuse et sujette, lorsqu'elle est altérée, à s'enflammer spontanément.

Décomposition de la poudre B. — Rappelons tout d'abord la composition de la poudre B. En dehors du mélange de cotons poudres, soluble et insoluble dans l'éther alcool, la poudre contient : 1° De l'humidité, variable avec l'état hygrométrique de l'air de 1 à 2 0/0 environ ; 2° Du dissolvant résiduel en quantité d'autant plus grande que la poudre est plus épaisse : de 1 à 6 0/0 ; ce dissolvant qui est surtout de l'alcool pour les poudres ancien type sans stabilisant, est presque complètement de l'alcool amylique pour les poudres AM ; 3° 1.5 à 2 0/0 de diphénylamine pour les poudres D.

La décomposition de la poudre B s'effectue dès l'origine de sa fabrication ; elle est influencée par les causes extérieures dont les principales sont la température, l'action de l'air et de l'humidité.

L'observation directe de l'aspect et des propriétés physiques des bandes de poudre ne décèle rien de cette altération pendant

(1) L. Simon. Les poudres B (*Revue du mois*, décembre 1911.)

très longtemps et, en fait, on a cru très sincèrement à la parfaite stabilité du produit pendant plusieurs années après sa découverte.

Puis certaines altérations d'abord localisées apparaissent; par endroits, des taches se forment, qui s'élargissent et dégénèrent en abcès. Ces points malades ont rapidement une réaction acide due à l'acide nitrique qu'accompagne l'acide nitreux.

La maladie s'étend, il y a une véritable contamination de la partie malade vers les parties restées saines de la bande et de la bande malade vers les bandes voisines. Finalement, toute la masse se ramollit, suinte l'acide ; la poudre a subi ce qu'on appelle la décomposition pâteuse.

Ce qui caractérise la contamination dont on vient de parler, c'est sa rapidité relative. Alors que la première période pendant laquelle la poudre était saine se chiffrait par années, la période de destruction se compte en mois, presque en jours. Or, dès que la poudre est acide, elle est dangereuse et susceptible de s'enflammer spontanément ; on conçoit donc, qu'en raison du faible temps qui s'écoule entre l'apparition des premiers symptômes visibles et la généralisation de l'avarie acide, la surveillance des approvisionnements soit extrêmement délicate.

Peut-on se faire au point de vue chimique une idée exacte du processus de l'altération des poudres B ? De nombreuses théories plus ou moins compliquées ont été proposées ; en voici une qui est simple, repose sur des expériences nettes et rend bien compte d'une grande partie des faits.

Le premier phénomène est très probablement une saponification des groupes éthers nitriques; il échappe d'ailleurs à l'observation, l'acide nitrique libre qui proviendrait de cette saponification n'existe pas à dose décelable au début de la décomposition.

C'est le peroxyde d'azote NO^2 qui est le premier terme de réduction accessible à l'expérience. Robertson et Napper ont, en effet, montré qu'en chauffant du coton poudre dans un courant rapide d'acide carbonique de manière à entraîner les produits de décomposition aussitôt formés, on recueillait des vapeurs de peroxyde d'azote.

Ce corps est-il formé directement par une réaction intramoléculaire dans laquelle les groupes réducteurs de la molécule réduiraient les groupes éthers nitriques ? C'est peu probable. Par définition même, les phénomènes intramoléculaires irréversibles sont indépendants des agents extérieurs, la température exceptée. Or, tout ce qu'on sait expérimentalement sur la décomposition de la poudre confirme, outre l'action de la température, l'influence

considérable des agents extérieurs : air, humidité, milieu acide, action de certains corps dits stabilisateurs. Toutes ces conditions extérieures sans action possible sur une réaction intramoléculaire, sont au contraire prépondérantes et leur influence s'explique aisément dans l'hypothèse de la saponification. D'ailleurs, pourquoi l'éther nitrique de la cellulose ferait-il exception ; tous les éthers ne se saponifient-il pas plus ou moins facilement ? On peut objecter que pour qu'il y ait saponification, la présence de l'eau est nécessaire. Il y a toujours de l'eau dans la poudre ; on en introduit avec le coton-poudre et avec l'alcool lors de sa fabrication ; elle est capable d'en emprunter à l'atmosphère ; il s'en produit constamment au cours même de sa décomposition par oxydation des matériaux hydrogénés qui la composent. On doit garder sa poudre sèche autant que possible ; la conserver anhydre parait impossible. J'ai d'ailleurs constaté que la décomposition du coton dans le vide de la trompe à mercure en présence de P^2O^5 est sinon nulle, du moins extrêmement ralentie.

En résumé, il parait logique d'admettre comme premier phénomène de la décomposition une saponification très partielle avec réduction immédiate de l'acide nitrique naissant en peroxyde d'azote.

Mais la réduction ne s'arrête pas là. Le coton-poudre s'attaque aux vapeurs nitreuses NO^2 et lorsqu'il est sain, les absorbe, pour très probablement les réduire. Cette absorption est un fait expérimental indiscutable établi par M. l'Inspecteur Vieille : lorsqu'on traite du coton poudre sain ou de la poudre saine par les vapeurs nitreuses, celles-ci sont décolorées ; en atmosphère inerte (de CO^2 ou de N^2), il se produit de l'azote, du protoxyde et du bioxyde d'azote, ce dernier dans la proportion de 20 0/0 environ ou 1/5. En atmosphère oxydante, dans l'air, par exemple, ce dernier est retransformé en NO^2, de nouveau réduit par le coton, etc. ; mais chaque fois les 4/5 des vapeurs nitreuses sont rendues inertes à l'état d'azote ou de protoxyde.

En somme, une masse M de peroxyde d'azote en atmosphère oxydante produit le même effet que la masse $M(1+1/5+1/5^2+1/5^3...)$ $=M\times 1,25$ ou 5/4 M en l'absence d'air.

Il est bien évident que le coton-poudre agira sur ses propres vapeurs nitreuses de la manière dont il agit sur celles qu'on lui ajoute artificiellement. On s'explique donc que la première partie de la décomposition de la poudre passe inaperçue. Elle ne se traduit que par un dégagement lent d'azote et de protoxyde d'azote accompagnés d'un peu d'oxyde de carbone, de CO^2 et d'eau, pro-

duits d'oxydation de la matière organique et de l'alcool résiduel, corrélatifs de la réduction des composés nitriques oxygénés.

La dénitration correspondante pour le coton poudre et les poudres minces est d'ailleurs extrêmement faible, de l'ordre de 1 0/0 de l'azote total.

Cette période d'altération insensible, de santé de la poudre va durer autant que les propriétés réductrices de la molécule vis à vis des vapeurs nitreuses. M. Vieille a, en effet, constaté que la vitesse d'absorption des vapeurs nitreuses diminue avec l'altération de la poudre et que cette absorption cesse à un certain moment. C'est au moment où cesse cette réduction que nous dirons, par définition, que l'avarie commence. A partir de ce moment, les vapeurs nitreuses ne sont plus réduites. L'acide nitrique et l'acide nitreux qu'elles donnent en présence de l'humidité, s'accumulent dans la poudre à doses massives, les acides organiques ne [illegible] que par oxydation des débris de la [illegible]

M. [illegible]

[illegible]

[illegible]

on a remarqué le phénomène de dégagement considérable de peroxyde d'azote dit mise en vapeurs nitreuses. L'influence de la concentration est considérable. Les commandants Robert et Fayard, à la Commission des poudres de Versailles, ont pu produire d'assez nombreuses combustions spontanées en exposant sous châssis au soleil des poudres avariées, soit naturellement, soit artificiellement par étuvages. Ils ont observé que ces combustions se produisent presque toujours le soir des journées chaudes, c'est-à-dire au mement d'une condensation d'humidité faisant suite à un coup de chaleur ; condensation transformant en acide nitrique les vapeurs nitreuses produites dans la journée et restées occluses dans la poudre.

Enfin, la condition d'isolement calorifique est aussi très importante, en pratique elle se réduit à l'action de masse; en effet, la poudre B est très mauvaise conductrice de la chaleur et il suffit que les brins où se déclare la réaction nitreuse soient entourés d'une masse suffisante de poudre, avariée ou non, pour être très bien isolés thermiquement. En fait, les inflammations expérimentales doivent porter sur des masses assez fortes. Si, en outre, la circulation gazeuse est nulle, ce qui est très bien réalisé dans les douilles ou dans les caisses closes, on conçoit très bien que la chaleur dégagée par la réaction nitreuse dans les brins avariés, l'emporte sur la chaleur perdue par conductibilité et rayonnement. La température s'élève alors, et, si l'on remarque que la réaction nitreuse s'accélère suivant une exponentielle et la chaleur perdue suivant une droite, elle s'élèvera de plus en plus et très rapidement à moins que les matériaux manquent à la réaction. Lorsqu'un point de la masse atteint 180°, c'est alors la réaction de combustion vive qui se déclare et la catastrophe est déclanchée. J'ai pu, pour la première fois, comme on le verra plus loin, mesurer l'ordre de grandeur des quantités de chaleurs mises en jeu dans la réaction nitreuse ; elles sont considérables et les résultats que j'ai obtenus rendent très vraisemblable la théorie de l'inflammation qui vient d'être exposée.

Dans la pratique, à la température ordinaire et très heureusement, l'ensemble des conditions que j'ai mentionnées : masse suffisante d'acide nitrique, concentration de cet acide, isolement calorifique, est assez rarement réalisé pour amener l'inflammation.

Dans la plupart des cas, la destruction de la poudre se poursuit et s'achève en quelque sorte paisiblement ; une véritable combustion lente s'effectue et il arrive un moment où tout danger est

écarté ; quoiqu'il arrive, la poudre ne s'enflammera pas car elle ne peut plus brûler.

En résumé, la décomposition de la poudre B est dangereuse à partir du point d'avarie, moment où cesse l'absorption par la poudre des vapeurs nitreuses. Le problème de la conservation consiste à rester dans la première période, antérieure à ce point. Dans cette première période, nous avons vu que la décomposition très lente se poursuit avec une vitesse sensiblement constante. Les choses se passent comme s'il y avait dans la molécule du coton-poudre des groupes réducteurs capables de rendre inoffensif le peroxyde d'azote premier stade expérimental de la décomposition. Autrement dit, il y a naturellement dans la poudre une *réserve de stabilité*. Cette réserve de stabilité, ni l'alcool résiduel de la poudre, ni le carbonate de soude ou de chaux ajouté en petite quantité au coton poudre à la fin de sa fabrication, ne l'expliquent peut-être suffisamment. Nous nous contenterons de la constater et nous chercherons à l'utiliser le mieux possible; nous serons amenés ainsi au problème de la stabilisation.

Problème de la stabilisation. — Stabiliser la poudre, c'est, en somme, lui ajouter une substance capable d'absorber une partie des vapeurs nitreuses qu'elle dégage. Mieux le stabilisateur les absorbe, mieux on ménage la réserve de stabilité du coton dont nous avons parlé. On prolonge ainsi la vie de la poudre en reculant le moment d'apparition de l'avarie. Quoi qu'il en soit, une pareille substance ne pourra jamais empêcher indéfiniment l'avarie du coton ; mais seulement la retarder plus ou moins.

Comme l'a fait remarquer M. Haller, le mot de stabilisateur consacré par l'usage, qui désigne ces substances, est impropre, il serait plus logique de les appeler retardateurs.

Quelles sont les conditions auxquelles doit satisfaire un stabilisateur? Elles peuvent se résumer en quatre principales : 1° Absorber aussi parfaitement que possible les vapeurs nitreuses ou ce qui revient au même l'acide nitrique et l'acide nitreux ; 2° Etre assez peu basique pour ne pas attaquer les groupes éthers nitriques en les saponifiant ; 3° Ne pas donner dans ses transformations au cours de la conservation de produits nocifs, pour le coton poudre en particulier, de produits acides capables de produire une saponification acide; 4° Produire l'effet utile à dose assez faible pour ne pas nuire aux propriétés basiques de la poudre par addition d'une trop forte proportion de matière inerte.

Un très grand nombre de substances, peut-être pas des milliers, mais certainement des centaines, ont été étudiées au point de vue

de la stabilisation. On a essayé des corps minéraux : carbonates, borates, phosphates, alcalins ou alcalino-terreux. Ils ont le grave inconvénient, étant insolubles dans l'éther-alcool, de mal s'incorporer et de ne pas se répartir uniformément dans la poudre. Ils fournissent, en outre, pour la plupart, des nitrates et nitrites hygroscopiques, par leur transformation ultérieure.

On a proposé des corps organiques à fonctions diverses : carbures, alcools, phénols, urées, amines ; beaucoup de ces corps contrevenaient plus ou moins aux conditions qui ont été énumérées précédemment. Par exemple, l'urée est soluble dans l'eau ; d'autres corps fixent l'acide nitrique mais peu ou pas l'acide nitreux.

L'expérience a d'ailleurs vérifié pour tous ces cas ce que la théorie fait prévoir. L'aniline a été accusée d'être trop basique et de saponifier le coton-poudre ; elle parait pourtant être employée avec d'assez bons résultats pour la stabilisation de la balistite italienne.

En France, deux corps étaient restés en présence jusqu'à ces derniers temps et ont encore tous deux leurs partisans : l'alcool amylique, employé hier, et la diphénylamine, utilisée aujourd'hui.

Alcool amylique. — L'adoption, en 1896, du type de poudres AM à 2 0/0 d'alcool amylique a apporté une amélioration incontestable et sensible à un état de choses qui se révélait véritablement effrayant. Les lots de poudres ancien type, sans stabilisateur, s'avariaient en grand nombre les uns après les autres.

On pensait à cette époque que l'alcool éthylique restant dans la poudre après sa fabrication, le dissolvant résiduel, assurait la bonne conservation en absorbant les vapeurs nitreuses et en les transformant en nitrite et nitrate d'éthyle.

Par une conservation prolongée, cet alcool s'évapore peu à peu presque complètement et c'est à sa disparition qu'on attribuait les nombreux cas d'avarie constatés. Partant de ce principe, on a été tout d'abord conduit à la pratique du radoubage ; on restituait à la poudre l'alcool qu'elle avait perdu par séchage au moyen d'une immersion, d'un trempage dans ce dissolvant.

Le radoubage ne fut qu'un expédient et a donné de mauvais résultats ; ultérieurement le radoubage à l'alcool amylique ne fut guère meilleur. Il est aisé de comprendre pourquoi : Si l'alcool, fixant une partie des vapeurs nitreuses, peut retarder l'altération du coton sain, il est par contre incapable de lui rendre la réserve de stabilité qu'il a perdue lorsque celle-ci est presque totalement épuisée.

M. l'Inspecteur Général Vieille proposa alors l'introduction méthodique dans le dissolvant des poudres lentes d'une certaine proportion d'alcool amylique : il espérait et l'expérience a vérifié que cet alcool moins volatil que l'alcool éthylique rendrait moins rapide la disparition du dissolvant résiduel.

A cette époque, les stabilisants étant pour le type éphédrique commencent à être proposés mais n'étaient pas encore étudiés, on pouvait tout espérer mais prévoir aussi tout craindre de leur emploi. La solution proposée par M. Vieille était parfaitement logique et prudente. On n'avait rien à craindre du produit ajouté vous de l'alcool éthylique employé comme solvant et dont la portion restant dans la poudre était considérée comme inévitable. L'expérience a vérifié des prévisions : les poudres AM² à l'alcool amylique, bien intégrées, durent parfaitement plus longtemps que les poudres même type, au moins 1 fois 1/2 peut-être deux fois plus.

Par surcroît, les poudres à l'alcool amylique, surtout pour les grosses poudres de la marine, ont une stabilité chimique plus grande. L'élimination du dissolvant résiduel entraîne en effet une augmentation de la vitesse de la poudre, fort gênante pour la justesse et la sécurité du tir, et l'affaiblissement de cette disparition entraîne donc à la fois une amélioration de la stabilité chimique et de la stabilité balistique.

Enfin, plus récemment, le stabilisant du type AM² au type AM³ c'est-à-dire l'accroissement à 1/2 % au lieu de 2 du taux d'alcool amylique comme le dissolvant pour les grosses poudres parut avoir comme le meilleur résultat qu'il soit possible d'attendre de l'emploi de l'alcool amylique.

En résumé l'emploi de l'alcool amylique comme stabilisant en prolongeant la vie des poudres a constitué un premier progrès. Sous l'action des vapeurs nitreuses, cet alcool se transforme en nitrate et nitrite d'amyle puis en valérate d'amyle et en acide valérique. Au point de vue chimique, on peut le rapprocher de n'agir que par un phénomène d'éthérification incomplète surtout en présence de l'humidité et aussi de l'oxyde [illegible] comme dernier terme de sa transformation. De l'autre l'acétone capable de précipiter la destruction du coton poudre précisément au moment où l'on en est à craindre. Nous allons voir à propos de la diphénylamine que des inconvénients analogues se sont produits pour [illegible].

Diphénylamine — Dès l'année 1889 [illegible] au moment où le service des Poudres et Salpêtres proposait d'utiliser l'alcool amylique comme stabilisant [illegible] de l'alcool de

terre se préoccupait également de chercher une solution au problème de la conservation des poudres B. L'attention du capitaine Lépidi, de la Poudrerie du Bouchet, aujourd'hui colonel, avait été attirée sur la diphénylamine dont il avait reconnu la présence en 1892 dans une poudre Nobel dont on lui avait confié l'étude. Une traduction mentionnait en outre son emploi dans la Wurfelpulver de Rothweil. Sur l'initiative du capitaine Lépidi, un lot contenant 2 0/0 de diphénylamine fut fabriqué en 1896 à la Poudrerie du Bouchet ; deux lots analogues furent fabriqués ultérieurement. C'est sur ces poudres que portèrent les essais poursuivis parallèlement par la Poudrerie et surtout par la Commission des poudres de Versailles.

Depuis 1901, la Commission des poudres a poursuivi, sans relâche, l'étude des poudres à la diphénylamine. Au point de vue chimique, l'étude des transformations de la diphénylamine et de son action sur le coton-poudre fut commencée par le capitaine Brunel auquel j'ai eu l'honneur de succéder au commencement de 1908 au laboratoire de la Commission. Les preuves de la supériorité des poudres à la diphénylamine ont été multipliées et accumulées jusqu'à ce jour par la Commission. Déjà en 1907, elle avait obtenu un premier résultat; un essai en grand des poudres à la diphénylamine fut approuvé par le Ministre de la guerre pour les poudres de son département et deux poudreries réservées à leur fabrication.

Le service des Poudres et Salpêtres fut d'abord défavorable à l'emploi de la diphénylamine, accusant cette amine secondaire d'être encore trop basique et d'attaquer le coton-poudre par saponification. Si cette attaque est en effet réelle à température élevée pour des poudres à forte teneur en diphénylamine (5 à 10 0/0), elle est absolument négligeable à basse température et pour des poudres à 2 0/0. La Commissions des poudres a montré en 1909 que, par suite d'une fixation de la diphénylamine par le coton-poudre en tous points analogue à une teinture, la répartition du stabilisant s'effectuait d'une manière remarquablement uniforme et que son accumulation à dose élevée en certains points n'était pas à craindre. M. Marqueyrol, ingénieur au Laboratoire central des poudres et salpêtres, entreprenant à son tour des études chimiques sur les poudres à la diphénylamine, fut convaincu par l'expérience de leur supériorité ; ses études, en même temps qu'elles constituèrent une participation importante au travail commun, contribuèrent en outre à amener la fin de l'opposition du service *des Poudres* et l'adhésion de la Marine.

La fabrication des poudres épaisses à la diphénylamine fut étudiée. Dans des essais faits à Gâvres et portant sur des centaines de kilogs de poudre, le département de la Marine constata, qu'après des épreuves très dures auxquelles furent soumises comparativement des poudres AM et D, ces dernières conservaient seules leurs qualités balistiques.

L'ensemble des travaux concernant les poudres à la diphénylamine a reçu la sanction officielle des milieux compétents en Octobre 1910. C'est à cette date que la Commission mixte de fabrication, composée des représentants du service producteur des Poudres et Salpêtres, des services consommateurs de l'Artillerie et de la Marine et présidée par M. l'Inspecteur Général Vieille, proposa à l'unanimité au Ministre la substitution de la diphénylamine à l'alcool amylique pour la stabilisation de toutes nos poudres.

Cette consécration officielle de la supériorité du nouveau stabilisant semble pourtant ne pas avoir rallié toutes les opinions. Plusieurs personnes, parmi lesquelles des savants éminents et dont l'avis est d'un grand poids, ont nié qu'il y eût une différence expérimentale entre les poudres AM et les poudres D. On n'a même voulu voir dans la rivalité des deux stabilisants qu'une question de bouton, l'un étant celui des Poudres et Salpêtres, l'autre celui de l'Artillerie.

Cette opinion ne pouvait laisser indifférents les officiers et les chimistes qui s'étaient occupés de la diphénylamine. Elle était de nature à mettre en doute l'opportunité de la décision de la commission mixte de fabrication, dont la compétence était pourtant certaine. Elle pouvait de plus porter atteinte à la confiance, non seulement du grand public, mais aussi des marins qui ont pourtant bien besoin de croire à la supériorité sur les anciennes des nouvelles poudres qu'on leur donne.

Messieurs, je suis au courant de tous les travaux effectués sur les poudres D et je les travaille moi-même depuis quatre ans; je déclare d'abord que je ne considère en aucune façon la diphénylamine comme une panacée qui empêchera tout accident ; et je doute que beaucoup de gens aient cette opinion. Par contre, je pense sincèrement avec beaucoup d'autres que l'adoption des poudres D constitue un progrès considérable, beaucoup plus sensible que celui qu'avait apporté l'adoption du type AM.

Leur étude a été faite, d'aucuns l'ont même trouvée trop longue; les preuves expérimentales ne manquent pas. J'ai demandé à mes chefs et au Ministre de la Guerre l'autorisation de faire cette conférence à la Société chimique pour vous les apporter au moins

succinctement. Il ne faut pas oublier d'ailleurs que l'emploi de la diphénylamine n'a rien de secret et que nous n'apprendrons rien à l'étranger de son efficacité; son usage est général en Allemagne et en Russie depuis bien des années. Dans ces conditions, il ne peut y avoir que des avantages à soumettre une question encore controversée, d'ordre chimique, au jugement des chimistes.

Etude comparative des deux stabilisateurs AM et D. — On a vu que les stabilisateurs ne sont en réalité que des retardateurs. La décomposition des poudres stabilisées ne diffère pas dans son allure de celle des poudres ancien type dont on a décrit la marche; elle est seulement plus lente. Le problème de l'étude d'un stabilisateur revient donc à savoir dans quelle mesure la décomposition est retardée. Pour cela, on mesurera pour les divers types de poudre le temps qui s'écoule entre l'origine et le point d'avarie.

L'expérience à la température ordinaire n'est pas encore terminée; cette expérience, portant comparativement sur des poudres AM et des poudres D, et désignée sous la dénomination d'Expérience Versailles-Constantine et France-Algérie, est en cours depuis 1903. Dans les stations de Constantine et surtout de Biskra, les conditions climatériques sont très dures et l'état des poudres qui y sont conservées diffère déjà légèrement de celui des poudres conservées à Versailles par exemple; mais l'avarie pour les deux types de poudre est encore loin d'être atteinte. Ces expériences lorsqu'elles seront terminées seront décisives et trancheront définitivement la question; il faut nous résigner à attendre. Il est seulement permis de regretter qu'organisées par la Guerre, elles ne portent que sur les poudres relativement minces de la Guerre, à l'exclusion des poudres très épaisses de la Marine.

Les résultats que nous possédons ont donc été obtenus par des procédés d'avarie artificielle, atteinte en exagérant les facteurs de décomposition chaleur et humidité; ce sont des résultats d'étuvages soit secs, soit humides. Dans l'étuvage sec, la poudre est chauffée dans l'atmosphère ordinaire renfermant simplement la masse d'eau correspondant à l'état hygrométrique du moment; dans l'étuvage humide, au contraire, le vase où se fait l'étuvage contient à sa partie inférieure soit de l'eau qui assure la saturation de l'atmosphère du vase, soit un mélange d'acide sulfurique et d'eau qui y entretient une fraction de saturation donnée. Mon opinion, d'ailleurs personnelle, n'est pas favorable à l'étuvage humide; il me semble qu'étant obligés, pour cause de rapidité, de nous éloigner des conditions de la pratique, il est préférable de n'exagérer qu'un des facteurs de décomposition : la température,

au lieu des deux : température et masse d'eau, en présence de la poudre. Cette exagération de la quantité d'eau est du plus un désavantage de parti pris pour les poudres à l'alcool amylique. Le stabilisateur agissant surtout par etherification risque de ne pouvoir remplir son rôle alors qu'il se remporait en présence de l'humidité atmosphérique. De plus, l'étuvage humide attaque principalement les parties superficielles de la poudre et amène tout d'abord l'avarie sur ces parties ; cela ne paraît pas être toujours le cas pour l'avarie naturelle. Ces réserves perdent de leur importance lorsque la température de l'étuvage est plus basse. Un étuvage à 40° humide, par exemple, est parfaitement légitime ; il réalise la permanence des plus mauvaises conditions possibles de la pratique. Des étuvages comparatifs des poudres D et AM ont été effectués tout d'abord à la Commission des poudres, puis au Laboratoire central des poudres et salpêtres. Les étuvages de la Commission, contrairement à l'usage du Laboratoire central qui chauffe en permanence, sont des étuvages discontinus. Le chauffage discontinu a l'avantage de permettre à l'humidité, pendant la période de refroidissement, de se condenser dans les pores de la poudre, et d'y réaliser l'hydratation des vapeurs nitreuses produites pendant la période de chauffage. On obtient ainsi des variations de concentration de l'acide qui imprègne les poudres avariées et on est par conséquent dans de bonnes conditions pour produire l'inflammation spontanée. En fait, alors qu'au Laboratoire central, qui fait de l'étuvage continu les flambages sont extrêmement rares, ils se produisent à la Commission dans la majorité des cas à 75°, à 60°, et même à 40°.

Les étuves de la Commission sont des étuves de Gay-Lussac à doubles enveloppes et à compartiments dans lesquels on place les poudres contenues dans des bocaux. Elles sont allumées 10 heures par jour et munies de régulateurs bimétalliques. Dans les premiers étuvages faits il y a 7 ou 8 ans, il n'y avait pas de régulateurs, la température était maintenue au degré voulu par un observateur qui réglait le gaz au pointeau. Cette pratique a été vivement critiquée et on a été jusqu'à dénier toute valeur scientifique à ces expériences. En admettant que le réglage ait été imparfait, on voudra bien croire qu'il a été impartial et que les poudres D n'ont pas été favorisées systématiquement. D'ailleurs la plupart du temps, les poudres D et AM à comparer étant dans la même étuve, l'expérience gardait toute sa valeur comparative.

On vient de voir comment sont organisés les étuvages, à intervalles réguliers, des échantillons des poudres sont prélevés

examinés. Il reste à déterminer par quels procédés nous déterminerons le moment où la poudre aura fini sa vie : comment s'apercevoir qu'on a atteint le point de transformation de la poudre saine en poudre avariée, c'est-à-dire dangereuse? Pour déterminer ce point, on s'est adressé à plusieurs critères que nous allons examiner; ils donnent tous des résultats concordants.

1° Abaissement de la résistance à 110° au-dessous d'une heure. Ce critérium dérive directement de la définition que nous avons donné plus haut du point de transformation, caractérisé par le moment où la poudre cesse d'être capable d'absorber les vapeurs nitreuses. L'épreuve dite à 110° consiste essentiellement à étuver, à 108°,5, 10 gr. de poudre dans un tube de dimensions et de fermeture bien définies en présence d'un papier de tournesol bleu d'un titre bien déterminé et de fabrication toujours identique à elle-même.

On note la durée du rougissement, on aère la poudre, on la replace dans le tube avec un tournesol neuf et on recommence ainsi l'étuvage autant de fois qu'il est nécessaire pour amener le rougissement du papier en moins d'une heure. La somme des durées d'étuvage est dite résistance à durées totalisées ou simplement résistance de la poudre. La théorie que nous avons exposée permet de se rendre très simplement compte du mécanisme de l'épreuve à 110°. La poudre chauffée émet tant qu'elle est saine une quantité de bioxyde d'azote à peu près constante qui au contact de l'air du tube, donne des vapeurs nitreuses. La poudre réduisant ces vapeurs il tend à se produire un équilibre, caractérisé par le fait que la réduction pendant le temps *dt* est égale à la production, et aboutissant à la formation d'une atmosphère de concentration déterminée en vapeurs nitreuses. Cette concentration croît naturellement à mesure que le pouvoir d'absorption de la poudre pour les vapeurs nitreuses diminue; il en résulte que les durées de virage du tournesol sont de plus en plus courtes.

L'épreuve à 110° a été extrêmement critiquée; on lui a reproché notamment de donner des résultats susceptibles de procurer une sécurité dangereuse.

Comme dans toute analyse ou épreuve industrielle il y a d'abord la grave question de la prise d'échantillon. Il y a hétérogénéité des lots, dès la fabrication et les différences de qualité des brins sont accentuées par la conservation. Comment être sûrs, en l'absence de caractères extérieurs nets, que l'essai portera sur les bandes les plus mauvaises?

On conçoit, dans ces conditions, que l'un des efforts les plus effi-

taces pour augmenter la sécurité ait pour but l'amélioration de la fabrication. Seule l'obtention de cotons-poudres et de poudres homogènes pourra entrainer un sens précis des épreuves quelles qu'elles soient portant sur un échantillon moyen.

Il y a ensuite la dispersion propre aux résultats de l'épreuve à 110°; elle est considérable.

Enfin, chose plus grave, la décroissance des résultats n'est pas régulière pour les poudres stabilisées. La chute de résistance est brusque d'autant plus que le stabilisateur est plus énergique. Ou bien le coton est mauvais avant que tout le stabilisant soit consommé : celui-ci masque la décomposition et l'épreuve est acceptable. Mais, à partir de ce moment, la disparition du stabilisateur s'effectue rapidement par suite de la décomposition active du coton : chute brusque de l'épreuve suivante. Ou bien le stabilisateur a disparu tandis que le coton donne encore une bonne épreuve: le coton, déjà fatigué, qui n'est plus stabilisé s'avarie rapidement : encore chute brusque de l'épreuve.

On ne peut donc conclure, d'une bonne épreuve à 110°, que la poudre a encore un long service à faire.

Par contre, la réciproque est absolument vraie; une poudre qui donne une mauvaise épreuve à 110° est certainement mauvaise. Lorsque la poudre soumise à l'essai donne un virage en moins d'une heure; dans tous les cas l'avarie est proche. Ce critérium du point de transformation est invariablement suivi de l'acidité à froid, de la décomposition pâteuse et souvent du flambage. Il est empirique mais commode à déterminer.

2° Le point de transformation peut aussi se déterminer par le changement d'allure de la décomposition, révélé par l'analyse chimique. Tout d'abord, on peut simplement employer la balance. Le chimiste poudrier américain Sy a suivi les variations de poids d'échantillons de poudre étuvés. En négligeant les pertes initiales correspondant à la perte d'humidité et de dissolvant, on observe que la perte de poids horaire représentant le départ des produits gazeux reste sensiblement constante pendant la vie de la poudre puis augmente brusquement. Le point anguleux de la courbe correspond au point de transformation.

M. l'ingénieur Marqueyrol, puis la Commission des poudres ont étudié la teneur en azote nitrique des cotons-poudres extraits des poudres étuvées. La perte d'azote nitrique ou dénitration conduit des observations analogues à celles des courbes de Sy. La dénitration d'abord très faible et presque de l'ordre des erreurs d'expérience pour les poudres minces dans la première période, s'acc

otablement à partir du point de transformation, ca
encore par le point anguleux de la courbe.

3° E , j'ai pu caractériser la décomposition de la poudre
oyen de la chaleur dégagée par l'ensemble des réactions
aposition. Ici encore, le point de transformation se manif
une augmentation brusque et très considérable de la cha
gée.

ous ces procédés de caractérisation du point de transforma
t des résultats analogues et conduisent à assigner
une durée de vie bien caractérisée. On va voir ce q
iné appliqués à l'étude comparative des poudres an
, à l'alcool amylique et à la diphénylamine.

tuvages de la Commission jusqu'à chute de la résistance
sous d'une heure. — Voici une série de nombres exprimant
ps les durées respectives des divers types de poudres d'ép
rs diverses étuvées à 75°, 60° et 40° secs et à 70° humide.

Étuvage à 75°

Ancien type	16	AM^2	78	AM^3	180	D^2	350	D	
	30		58				510		
			95				475		
			72						

Étuvage à 60°

Ancien type	75	AM^2	350	D^2	>1000 probable 1500
			400		
		$D^{1.5}$	>950 probable 1500		
			>950 probable 1500		

Étuvage à 40°

Ancien type	585	AM^3	1300	D^2	>1113 probable 8000
	540				>1200 probable 6000
		$D^{1.5}$	>1050 probable 12000		
			> 900 probable 7000		

Étuvage à 70° humide

AM^2	50	AM^3	100	$D^{1.5}$	180
	55		100		
			100		

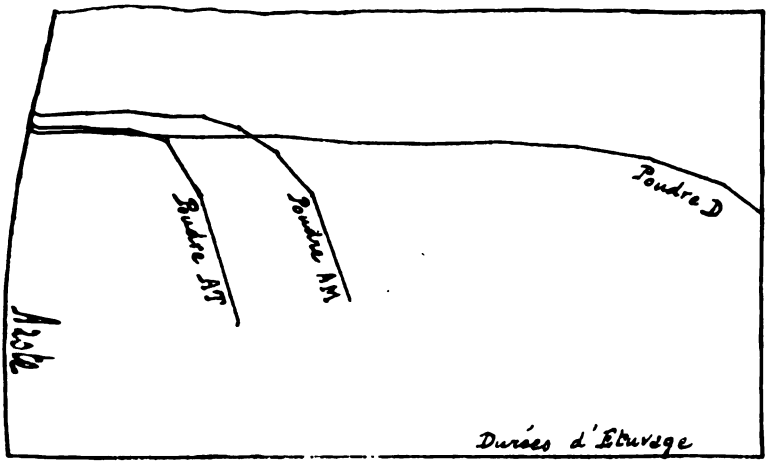
Les résultats mentionnés ont été choisis parmi les plus récents, tout le soin désirable a été donné au réglage des étuves.

Si nous prenons les durées moyennes des échantillons à 75°, on voit que le rapport que nous trouvons pour les poudres D et AM est voisin de 6. A 70° humide 3 1/2. A 60° 4. A 40° très probablement de 4 à 6.

Le gain résultant de l'adoption du type AM paraît avoir amené une augmentation de durée de 2 fois environ sur l'ancien type.

Nous voyons qu'à 40° les durées indiquées sont des durées probables; l'estimation fournie résulte de la teneur restante en stabilisant. On verra plus loin les expériences qui légitiment cette estimation.

Critérium du changement d'allure de la décomposition. — Le procédé de Sy par mesure des pertes de poids a été peu employé en France. J'ai simplement vérifié à la Commission des poudres pour 5 échantillons de poudres D étuvées à 110° que le point anguleux se produit bien au voisinage de la chute de résistance à 1 heure; c'est-à-dire au bout de 150 heures environ d'étuvage.



Graphique 1

La dénitration des poudres, au contraire, a été l'objet d'études importantes; M. l'Ingénieur Marqueyrol s'est surtout servi des résultats de dénitration pour comparer les stabilisateurs entre eux et établir la supériorité du type D sur le type AM. Les résultats de la commission concordent avec ceux du Laboratoire central.

En portant en ordonnées la teneur en azote du coton-poudre, extrait de la poudre et en abcisses les durées d'étuvage qu'elle a subi, on obtient l'allure générale suivante. (Graphique I).

Les expériences sont faites de la manière suivante :

Les poudres prélevées, au bout d'un certain temps d'étuvage, sont désagrégées par le mélange d'éther et d'alcool et le coton-poudre précipité par l'eau. Après épuisement au Soxhlet par le chloroforme et séchage, on dose l'azote du coton-poudre par le nitromètre de Lunge.

Il est facile de voir que la perte d'azote devient rapidement importante pour les poudres AM, alors que celle des poudres D est à peine sensible au bout d'un temps beaucoup plus long.

Critérium du changement d'allure de la chaleur de décomposition. — J'ai, pour la première fois, mesuré la chaleur dégagée pendant la décomposition des poudres B. La méthode employée est fondée sur le principe de l'état initial et de l'état final.

Considérons d'une part, une poudre neuve, et d'autre part, ses produits de combustion dans un excès d'oxygène. La quantité de chaleur dégagée dans le passage du premier état au second est indépendante des états intermédiaires.

En principe, il suffit donc de déterminer à la bombe calorimétrique, la chaleur de combustion : 1° de la poudre neuve ; 2° de l'ensemble de ses produits de décomposition formés pendant un étuvage donné, pour avoir par différence, la chaleur dégagée au cours de l'étuvage.

La difficulté pratique consistait à brûler non seulement le résidu solide de l'étuvage, mais aussi les produits gazeux. Elle a été résolue en effectuant l'étuvage de l'échantillon, pesé préalablement dans la bombe calorimétrique elle-même hermétiquement close et en introduisant ensuite l'oxygène nécessaire à la combustion sous pression, de façon à ne perdre aucun produit gazeux.

Les expériences ainsi conduites sont très longues et je n'ai pu les exécuter que sur des poudres étuvées à 110° :

En portant en abcisses les durées d'étuvage et en ordonnées les quantités de chaleur dégagées pendant l'étuvage exprimées en 0/0 de la chaleur de combustion initiale, on obtient à peu près le graphique suivant. (Graphique II).

Les étuvages faits en présence d'une petite quantité d'eau ont donné des résultats analogues.

On est tout d'abord frappé de la valeur absolue des quantités de chaleur ; elle suffit à rendre extrêmement vraisemblable l'explication que nous avons donnée des inflammations spontanées.

Les résultats obtenus mettent en évidence ce fait que les réactions de décomposition d'abord faibles s'accélèrent considérablement au bout d'un temps de même ordre, pour les diverses espèces de poudre, que leur résistance a durées totalisées. Enfin,

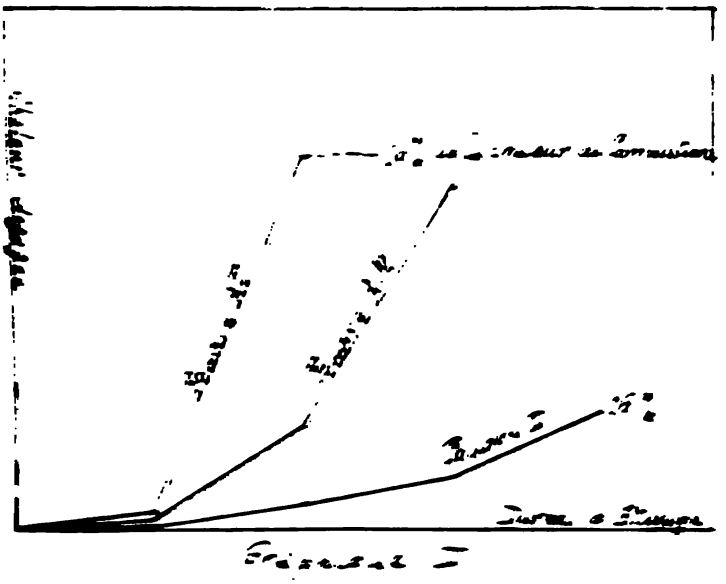


Fig. 2

les avantages de la diphénylamine comme stabilisateur sont confirmés. La diphénylamine modère les réactions de décomposition de la poudre ; elle retarde considérablement le moment où celles-ci s'exaspèrent et peuvent devenir dangereuses.

Surveillance des poudres. — De l'ensemble de toutes les expériences décrites ci-dessus, il est permis de conclure que les poudres à la diphénylamine placées dans les mêmes conditions que les poudres à l'alcool amylique se sont montrées très nettement supérieures à ces dernières. Elles durent plus longtemps au moins trois fois plus que les poudres AM². Ce n'est pas leur seul avantage.

Au point de vue pratique, au point de vue sécurité, ce n'est pas en effet la constatation de l'avarie qui importe, mais bien la constatation des prodromes de l'avarie.

Il est nécessaire d'avoir des caractères suffisamment nets pour que par une surveillance périodique les approvisionnements

soit assuré qu'une poudre peut avec certitude durer, sans danger, jusqu'à l'inspection suivante.

Ces caractères sont beaucoup plus nombreux et plus nets pour les poudres D que pour les poudres AM, et c'est à mon avis, un avantage au moins aussi considérable que celui résultant d'une durée plus longue. Pour les poudres AM, nous avons vu que jusqu'à présent, seule la mesure de la résistance à 110° nous donne un renseignement sur l'état d'une poudre en conservation. La valeur de ce renseignement est très douteuse ; bien plus, je le crois capable de donner une fausse sécurité.

Non seulement, comme on l'a vu, on n'opère que sur une fraction infime du lot examiné ; mais même dans l'échantillon prélevé, les points mauvais s'ils ne sont pas en forte proportion, ne sont pas décélés. En outre, la résistance à 110°, qui décroît assez lentement au début, tombe ensuite rapidement, précisément au moment où on aurait besoin d'une indication précise. D'une valeur notable et qui pourrait inspirer confiance, la résistance tombe au-dessous d'une heure assez rapidement. Des recherches sont d'ailleurs en cours pour apprécier par des moyens plus sûrs l'état des poudres AM qui constituent encore et pour de nombreuses années, la majeure partie des approvisionnements.

Pour les poudres à la diphénylamine, le renseignement fourni par la résistance, est au moins aussi aléatoire ; la résistance tombe aussi très rapidement, un peu avant l'avarie. Mais, pour lesdites poudres, nous avons bien d'autres procédés plus précis et plus sûrs pour évaluer leur état. Ils sont fondés sur la connaissance des transformations que subit le stabilisateur aux diverses phases de la vie et de la poudre.

La diphénylamine en absorbant les produits de décomposition de la poudre se nitrose et se nitre. Elle fournit de plus une petite quantité de produits d'oxydation bleus plus ou moins analogues au bleu de diphénylamine.

La nitrosation se fait à l'azote et donne la diphénylnitrosamine ; la nitration conduit à des mono, di, trinitro, etc., diphénylamines ainsi qu'aux nitrosonitrés.

Corrélativement la diphénylamine libre disparaît.

Il est facile de rechercher et même de doser colorimétriquement ces divers produits dans l'extrait alcoolique de la poudre, au moyen de réactifs simples. Le capitaine Brunel, dès le début de l'étude des poudres D à la Commission des poudres, a fixé la méthode à suivre. Elle est fondée sur la recherche de la nitrosamine, de la dinitro, de la trinitrodiphénylamine ; tous les réactifs

employés donnent des colorations rouges, soit à chaud, soit à froid. M. Schwartz à la Poudrerie du Bouchet, a montré que la diphénylamine libre se caractérise facilement par la coloration verte que donne l'extrait alcoolique de la poudre avec le perchlorure de fer, le chlorure d'or ou le persulfate d'ammoniaque.

L'étude des poudres étuvées a montré que les produits de transformation qu'on vient de mentionner, se succèdent dans un ordre donné pendant la vie de la poudre et cet ordre paraît indépendant de la température.

La nitroso existe dès la fabrication, produite par les opérations du séchage, sa quantité augmente pour atteindre un maximum entre la moitié et les 2/3 de la vie de la poudre ; à peu près au même moment, la dinitro apparaît et augmente régulièrement. Puis, vers les 8 ou 9/10 de la vie de la poudre, très nettement avant l'avarie, la diphénylamine disparaît, ainsi que la nitroso presqu'en même temps qu'apparaît la trinitrodiphénylamine. On conçoit donc que de la connaissance de ces phénomènes on puisse déduire dans quelle période de sa vie se trouve la poudre, par la caractérisation des produits d'altération de la diphénylamine.

Enfin une méthode d'investigation que j'ai établie et étudiée tout récemment, permet d'évaluer facilement et surtout exactement, la réserve de stabilité d'une poudre D. Elle résulte de ce fait que la nitrosodiphénylamine est elle-même un stabilisant de valeur presque équivalente à celle de la diphénylamine. Par un procédé de dosage facile, précis et rapide (2 opérateurs en exécutent journellement 15 à 20 à la Commission des poudres), on peut déterminer la diphénylamine correspondant à la somme diphénylamine libre + nitrosodiphénylamine. Le nombre obtenu, voisin de 1,50 pour la poudre neuve, décroît progressivement à mesure que l'altération se poursuit et décroît suivant une droite, proportionnellement au temps ; c'est là un fait d'expérience. Le chiffre se fixe à une valeur très faible, plus petite que 0,1 0/0 et cela notablement avant l'avarie (1).

Le graphique de disparition est donc une droite.

On possède la droite complète pour les étuvages à 75°. A 60° et à 40°, on a déjà des fragments de droite ; plus de la moitié pour l'étuvage à 60°. Connaissant la teneur initiale en stabilisateur, la durée écoulée depuis la fabrication et la teneur actuelle, on peut donc, par une simple proportion déterminer approximativement le

(1) Dans les étuvages secs.

temps qui s'écoulera jusqu'à la disparition du stabilisateur. Cette disparition précédant l'avarie, l'évaluation dont on vient d'exposer le principe présente une marge de sécurité appréciable qu'on augmentera pratiquement en fixant le retrait avant la disparition totale. C'est par ce procédé qu'on a déterminé la durée probable des poudres D à 60° et à 40° dans le premier graphique. Il a été appliqué aux poudres conservées à la température ordinaire faisant l'objet des expériences Versailles-Constantine. La consommation de stabilisant dans les stations de Dunkerque et de Versailles a été extrêmement faible, de moins de 0,1 0/0 du poids de la poudre. Elle a été nettement plus considérable à Constantine et surtout à Biskra, où la poudre est conservée dans des conditions très dures. Toutefois, cette consommation est au plus de 0,2 0/0 en 9 ans de conservation. Ce qui a été observé jusqu'ici sur les poudres AM² conduit à penser qu'elles se décomposent beaucoup plus rapidement.

Enfin signalons un dernier avantage extrêmement important des poudres D. On a montré que l'absence de caractères extérieurs nets pour les poudres AM empêchait de faire porter l'échantillonnage sur les parties les plus altérées du lot examiné. Ce choix est possible pour les poudres D ; nous sommes ainsi amenés à parler du rôle *révélateur* de la diphénylamine. On a été, je crois, tenté de l'exagérer : mais même en le ramenant à de justes proportions il existe et tout porte à croire qu'il sera efficace. Les poudres D, d'une couleur jaune ambrée à l'origine, noircissent assez rapidement à l'étuvage ; nous pouvons maintenant affirmer qu'il en est de même à la température ordinaire ; des bandes conservées neuf ans à Biskra ont noirci nettement. Ce verdissement très foncé n'implique d'ailleurs qu'une altération assez faible, il est produit par le mélange du produit bleu d'oxydation, de la nitroso jaune et des nitro ou nitrosonitro orangées ou rouges. La poudre ainsi colorée est encore très stable ; il paraît même qu'en Allemagne, la poudre D est noircie artificiellement dès sa fabrication au moyen de nigrosine et cela pour dissimuler au consommateur le noircissement dû à la diphénylamine, évolution de nature à éveiller chez lui une méfiance injustifiée.

Le noircissement verdâtre des poudres D disparaît d'ailleurs plus ou moins dans la suite par consommation de la matière bleue et fait place à une coloration noir brun.

De ces changements de coloration il est possible de tirer des indications précieuses ; un noircissement prématuré ou irrégulier, par exemple attirera l'attention sur tel lot ou telle fraction de lot et

permettra soit un redoublement de surveillance soit une proposition de consommation à bref délai.

Enfin et ceci est très précieux, il sera possible de déceler les lots particulièrement hétérogènes et surtout les mélanges de poudres non stabilisées en faisant porter les essais et dosages sur les brins de coloration anormale.

Supposons enfin qu'une fraction de lot en mauvais état ait échappée aux moyens d'investigations dont nous venons de parler : essais colorimétriques, dosages du stabilisant ; il y a un dernier appel au secours visible, l'apparition de taches jaunes. Ce phénomène qui s'est toujours produit avant l'altération définitive des poudres D est trop tardif pour servir de base de surveillance et il faut espérer qu'on n'y aura jamais recours ; néanmoins il constitue un suprême élément de sécurité. En certains points, pour une cause soit originelle, soit accidentelle, la stabilité du coton poudre a été inférieure à la moyenne ; il a fait un appel plus énergiqeu au stabilisateur en le nitrant plus profondément ; or les dérivés nitrés à partir de la trinitro sont des colorants jaunes très intenses et mettent ces points très nettement en évidence.

Résumé et conclusions. — On vient de voir rapidement l'ensemble des raisons qui ont conduit les services techniques à proposer l'emploi de la diphénylamine comme stabilisateur des poudres B. Les différents modes d'investigation employés ont tous montré, que, si les poudres à l'alcool amylique ont été supérieures aux poudres de l'ancien type, sans stabilisant, l'emploi de la diphénylamine marque un nouveau et beaucoup plus important progrès.

Sans doute nous n'avons pas la certitude mathématique de ce progrès puisque les expériences à la température ordinaire ne sont pas terminées et que seules elles nous apporteront cette certitude. Mais, dans la vie, bien peu de nos actes sont déterminés par la certitude mathématique du résultat qui en découlera. Dans la grande majorité des cas, notre conviction est déterminée légitimement par une probabilité, probabilité composée résultant d'un ensemble de coïncidences. Je rappelerai la probabilité du lever du soleil étudiée par Laplace.

Dans le cas qui nous occupe, les résultats fournis par les divers procédés d'investigation appliqués aux poudres étuvées dans des conditions diverses, et extrapolés à la température ordinaire, nous apportent une série de nombres coïncidants pour la durée probable des poudres D. Quant à la légitimité de l'extrapolation, elle est rendue très probable par le fait qu'aucune discontinuité dans

les conditions physiques, qu'aucune anomalie des courbes entre les températures étudiées, à partir de 75° vers des températures plus basses, ne permettent de faire prévoir un changement d'allure de la décomposition à la température ordinaire. On peut d'ailleurs remarquer que ce n'est pas 10° ou 15° qui sont intéressants; à cette température la conservation est parfaite. Ce sont les températures et l'humidité extrêmes qui sont à redouter et nous avons déjà des résultats intéressants à 40°.

Considérons-nous la diphénylamine comme une panacée et prétendons-nous empêcher avec certitude le retour de tout accident avec les poudres D. En aucune façon; des garanties de bonne fabrication, de bonne conservation, des précautions multiples et une surveillance minutieuse, qui sera facile, sont, comme par le passé, nécessaires. Il semble bien en tout cas que la diphénylamine : 1° retardera l'instant de l'avarie, c'est-à-dire du danger; 2° rendra la surveillance plus efficace; et ces deux facteurs jouent suivant la loi des probabilités composées.

Admettons que la preuve absolue ait été fournie que les catastrophes de l'*Iéna* et de la *Liberté* ont été dues à une inflammation spontanée de la poudre B. La chose est en tout cas possible; là-dessus tout le monde est d'accord.

Si la bande avariée qui s'est enflammée avait été à la diphénylamine, admettons qu'il y ait 99 chances sur 100 pour qu'elle ait été encore saine au moment de l'accident. Dans le cas de la dernière chance qui reste, admettons encore que les essais divers ou les points jaunes qu'elle aurait présentés, aient fait suspecter et débarquer le lot dont elle faisait partie, encore dans 99 cas sur 100. Les chances d'accident auraient donc été divisées par $\frac{1}{100} \times \frac{1}{100}$ ou $\frac{1}{10000}$. J'en conclus que nous avons eu 10.000 fois raison de faire adopter les poudres à la diphénylamine.

L'adoption de la diphénylamine constitue-t-elle le dernier mot du progrès que nous devons attendre dans la fabrication des poudres? Je crois que, dans la voie stabilisateur, c'est-à-dire retardateur, pour les poudres à base de nitrocellulose, on ne trouvera pas, je ne dis pas mieux, mais beaucoup mieux. La diphénylamine paraît remplir réellement très bien les conditions exigées d'un stabilisateur.

Trouvera-t-on une poudre fabriquée à partir d'un corps parfaitement stable, un dérivé nitré vrai, par exemple? Ce serait vraiment méconnaître la marche du progrès que de répondre par la négative; mais le problème est certainement difficile. Pour assurer au

employé la structure colloïdale qui paraît nécessaire à
tion d'une poudre, il faut s'adresser aux très grosses molé-
Alors, au moins dans la série aromatique, le nombre des
d'hydrogène substituables par NO^2 diminue rapidement.
tre arrivera-t-on à la solution par la polymérisation d'un
lus simple ?

lition d'un corps très comburant à un corps colloïdal com-
e pourra peut-être apporter la solution du problème. Mal-
sement, les corps comburants connus sont en petit nombre
tous plus ou moins d'inconvénients. J'ai moi-même, dans
cherché à préparer facilement le tétranitrométhane $C(NO^2)^4$
ferme une énorme proportion d'oxygène disponible : il est
stable.

uestion de la découverte d'une poudre complètement et in-
ent stable reste donc entière. Souhaitons pour la sécurité
du temps de paix que cette découverte soit proche et sou-
aussi que ce soit encore une découverte française.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 7 MAI 1912.

Présidence de M. ALOY, *président.*

M. AMOUROUX poursuivant l'étude de la cyclohexylamine a préparé quelques dérivés nouveaux de ce corps.

1°) La cyclohexylacétamide ou hexahydroacétanilide $CH^3CONHC^6H^{11}$, par action du chlorure d'acétyle sur l'amine $C^6H^{11}NH^2$. Paquets de cristaux aciculaires en forme d'éventails, très soluble dans H^2O et alcool, insoluble dans l'éther. Fondant à 102°, bouillant à 253-255. Nettement basique et donnant avec HCl un chlorhydrate déliquescent. N 0/0 mesuré 10,81. Calculé 10,85.

On obtient ce même corps par action de l'acétate d'éthyle sur la cyclohexylamine. La réaction est plus pénible.

Dans une communication antérieure, l'auteur avait obtenu la cyclohexylurée disymétrique $CO<^{NH^2}_{NHC^6H^{11}}$ par action de CONK sur $C^6H^{11}NH^2,HCl$. Ce corps n'a pu être atteint par action de l'ammoniaque sur l'isocyanate de cyclohexyle. Le chlorure de cyclohexane et l'isocyanate d'argent chauffés en tube scellé, ne donnant que du cyclohexène.

Par action du $COCl^2$ sur l'amine en solution éthérée, l'auteur a obtenu la dicyclohexylurée symétrique $CO<^{NHC^6H^{11}}_{NHC^6H^{11}}$ fondant à 232° et bouillant à 298°. Beaux cristaux orthorhombiques tronqués sur les arêtes latérales.

L'isocyanate de phényle et l'amine donnent facilement la phénylcyclohexylurée $CO<^{NHC^6H^5}_{NHC^6H^{11}}$ fondant à 183°.

N 0/0 mesuré 13,28. Calculé 13,3.

Le thiosulfocarbamate de cyclohexylamine $CS<^{NH.C^6H^{11}}_{SH,C^6H^{11}NH^2}$ chauffé pendant plusieurs jours à l'étuve à 120-130° perd lentement H^2S et le produit recristallisé dans l'alcool bouillant, fond en se décomposant à 285°. C'est la dicyclohexylsullurée symétrique $CS<^{NHC^6H^{11}}_{NHC^6H^{11}}$. S 0/0 mesuré 13,1. Calculé 13,33.

Par action de la cyclohexylamine sur quelques éthers sels, l'auteur a obtenu avec CH^3I, la méthylcyclohèxylamine b. 149°, chlorhydrate f. à 193°, dérivé benzoylé f. à 100°. Avec C^2H^5I, C^3H^7I, les amines secondaires correspondantes. La méthode est en défaut avec C^6H^5Br.

M. Clarens demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui à la séance du 2 juin 1911.

Ce pli contient l'exposé de ses premières recherches sur les bromites.

Lorsqu'on fait une solution d'hypobromite, en refroidissant et en évitant l'action de Br sur l'hypobromite déjà fait on obtient une solution exempte de bromate. Une pareille solution traitée aussitôt par un excès de sel ammoniacal, n'oxyde plus sensiblement l'acide arsénieux en milieu alcalin et à froid.

Si on l'abandonne à elle-même, on constate en prélevant des échantillons de temps à autre, que ces échantillons traités par un excès de sel ammoniacal conservent un pouvoir oxydant notable vis-à-vis de l'acide arsénieux, dans les mêmes conditions que ci-dessus. Ce pouvoir oxydant résiduel augmente d'abord d'un échantillon à l'autre, passe par un maximum, pour diminuer ensuite.

Une élévation de température accélère cette évolution. L'analyse, après traitement par un excès d'un sel ammoniacal, de solutions d'hypobromites partiellement transformées en bromates, permet de conclure à l'existence dans ces solutions d'un composé de formule BrO^2M.

M. Clarens expose les détails de cette analyse. Toutes les déterminations effectuées depuis ont confirmé ces résultats.

Il décrit ensuite les précautions qui doivent être prises dans le dosage des mélanges : hypobromite, bromite, bromate.

Il exposera dans la prochaine séance l'évolution des solutions d'hypobromites.

MM. Aloy et Saloz attirent l'attention des chimistes sur la nécessité d'effectuer dans les expertises toxicologiques une recherche spéciale des sels de baryum très employés aujourd'hui en agriculture.

Ayant eu l'occasion d'examiner les viscères de deux adultes empoisonnés par du chlorure de baryum absorbé par erreur à la place de sulfate de magnésie à la dose de 30 gr. environ, ils n'ont pu déceler que de très faibles quantités de baryum dans le tube digestif, bien que la mort soit survenue dans les deux cas en quelques heures. Dans la vessie, le rein et le foie, les proportions trouvées ont varié de $0^{gr},018$ à $0^{gr},04$ de SO^4Ba pour 100 gr. de substance.

La présence de ces faibles doses peut permettre toutefois de conclure à l'empoisonnement, car le baryum ne paraît pas exister à l'état normal dans les viscères. Les auteurs n'ont pu en effet, le mettre en évidence par les réactions habituelles dans les cadavres de trois enfants de 4 mois, 3 ans et 8 ans.

M. E. Nicolas a continué l'étude de la propriété que possède le lait cru de vache de colorer certains réactifs en présence de H^2O^2. Les faits qu'il a signalés dans des communications antérieures et les résultats que lui a fournis, ainsi qu'à d'autres auteurs, la filtration sur bougie poreuse du lait et des lactosérums obtenus par coagulation diastasique, par coagulation acide, spontanée ou artificielle, du lait, par saturation de ce liquide au moyen de NaCl ou de $SO^4Mg.\frac{1}{2}..$, permettent, croit-il, d'attribuer cette propriété avec certitude à un peroxydase.

En ce qui concerne l'origine de l'enzyme peroxydante du lait, les différences observées entre la sensibilité de cette diastase et celle de la peroxydase végétale à divers agents physiques et chimiques (chaleur, certains sels...), l'absence de la première dans le lait de quelques herbivores (ânesse par ex.) sont de nature à faire considérer celle-ci plutôt comme un produit élaboré par l'animal lui-même que comme une substance éliminée par la mamelle et dérivant directement des aliments.

M. A. Mailhe décrit les propriétés de la phényloxyaniline ; elle donne un chlorhydrate f. à 222° et un chloroplatinate qui se décompose avant de fondre. L'acétanilide oxyphénylé est en lamelles nacrées f. à 99°.

Cette amine a été diazotée, et le diazo obtenu copulé avec les amines et les phénols, a conduit à des colorants nouveaux. $C^6H^5OC^6H^4N=N.C^6H^4NH^2$, aiguilles jaunes, f. à 88°. $C^6H^5OC^6H^4N=NC^6H^4NHC^6H^5$, paillettes jaunes f. à 38°, que les acides changent en violet puis en vert. $C^6H^5OC^6H^4N=N.C^6H^3(CH^3)^2$, lamelles vert jaunâtre, tirant sur laine et sur soie en milieu acide, en jaune d'or. $C^6H^5OC^6H^4N=N.C^{10}H^6NH^2\alpha$, f. à 75°. $C^6H^5OC^6H^4N=NC^{10}H^6NH^2\beta$, f. à 115°. $C^6H^5O.C^6H^4N=N.C^6H^4OH$, lamelles jaunes f. à 118°. Le dérivé sulfoné, tire sur soie et sur laine en brun peu éclatant. $C^6H^5OC^6H^4N=N.C^6H^4(OH)^2$, f. à 75°.

Les acides de Scheffer, crocéiques, le sel R, conduisent de même à des colorants rouges, tirant sur soie et sur laine en rouge vif. L'azo du sel R diffère par son spectre d'absorption de l'azo correspondant obtenu avec l'aniline.

Ces colorants sont plus vifs que les colorants dérivant de cette dernière base. Leur point de fusion est toujours moins élevé.

MM. P. Sabatier et M. Murat exposent que l'hydrogénation sur le nickel des éthers benzoïques n'avait pu être réalisée par MM. Sabatier et Senderens. Ils ont pu y arriver par un emploi judicieux de la méthode et ont préparé avec un bon rendement, à partir des éthers benzoïques correspondants, les hexahydrobenzoates de méthyle, d'éthyle, d'isobutyle et d'isoamyle. La saponification de ces derniers est facile et donne l'acide hexahydrobenzoïque, d'odeur valérique, fondant vers 30°, et bouillant à 232°. L'acide benzoïque lui-même, ne peut s'hydrogéner d'une manière permanente, parce qu'il tue le nickel, par suite de la formation de benzoate de nickel stable à la température où l'hydrogénation serait possible. Avec l'alcool benzylique, l'hydrogénation dépasse le but et fournit le méthylcyclohexane.

MM. P. Sabatier et M. Murat ont préparé le phénylcyclohexane et le dicyclohexyle en hydrogénant rapidement sur le nickel les carbures éthyléniques issus du phénylcyclohexanol et du cyclohexyl cyclohexanol, préparés antérieurement par MM. Sabatier et Mailhe. Les constantes de ces deux carbures sont très voisines de celles qu'avait indiqué Kursanoff. Ils sont parvenus à préparer directement le dicyclohexyle par l'hydrogénation directe sur le nickel, convenablement ménagée, du diphényle. Eykmann, par l'emploi de cette méthode n'avait pu atteindre que le phénylcyclohexane.

MM. P. Sabatier et A. Mailhe ont appliqué la méthode de pré-

paration des oxydes phénoliques, par catalyse sur la thorine à la préparation des oxydes mixtes des phénols. Ils ont déjà pu isoler par cette voie, les oxydes de phényle orthocrésyle, de phényle métacrésyle, de phényle paracrésyle, de phényle-α-naphtyle ; ils poursuivent ces recherches sur d'autres phénols. Ils ont pu incidemment isoler l'oxyde de dinaphtylène-β, f. à 175°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 79. — Quelques données relatives à la nomenclature en chimie organique; par M. C. I. ISTRATI.

(25.4.1912)

La question de la nomenclature en chimie organique est plus que jamais à l'ordre du jour.

Personnellement, en dehors de plusieurs notes, j'ai fait paraître, en 1896, la *première partie* de mon : *Etude sur la nomenclature de la chimie organique*. Depuis, j'ai présenté la nomenclature des corps azotés et spécialement des hétérocycles qui en découlent, au *Congrès de l'Association roumaine pour l'avancement des sciences*, en septembre 1909; de même que la *nomenclature générale*, au congrès de la même Association en septembre 1911.

Cette étude complète : *Principes généraux de nomenclature en chimie organique basés sur une classification rationnelle*, présentée depuis un mois à l'Académie roumaine, paraîtra en un volume de 500 pages environ, et une traduction française avec une préface de M. Haller.

Or, comme dans le dernier numéro du 20 mars du *Bulletin de la Société chimique de France*, je trouve l'intéressant article de M. Béhal : *Proposition pour la nomenclature des chaînes fermées hétérogènes et extensions aux différentes chaînes fermées et à la nomenclature des chaînes acycliques*, et, comme dans cette étude il y a quelques propositions identiques aux miennes, je m'empresse de présenter, en résumé, les principes qui m'ont conduit à cette étude générale qui est en train de paraître, principes qui, depuis un nombre d'années, forment la base de mon cours de chimie organique.

I. Tous les corps organiques, jouissant de n'importe quelle fonction, doivent être considérés, même au point de vue de la nomenclature, *comme des dérivés des* hydrocarbures.

Donc, on doit d'abord nommer le squelette de la molécule, hydrocarbure théorique, puis les fonctions annexes résultant de la greffe, sur cette molécule, de différents radicaux simples ou composés.

II. Tous les hydrocarbures doivent être partagés en saturés et non saturés, qu'ils soient acycliques ou cycliques.

Les hydrocarbures non saturés étant des dérivés des premiers auront la même nomenclature, avec l'indication seulement de leur manque relatif de saturation.

Pour faire la nomenclature des hydrocarbures saturés ou non saturés, à chaînes latérales, on prend comme point de départ la partie la plus importante de la molécule : propane méthyle, phène éthyle, etc., de même : pentane propyle éthyle, ou phène méthyle tobutyle, etc.

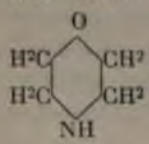
III. L'oxygène et l'azote, le soufre, le sélénium et l'arsenic, etc., ne cessent de constituer une fonction à part que *tant que ces éléments entrent dans les chaînes fermées.*

Donc : CH^3-O-CH^3 ..... Méthane méthol (méthane oxy-méthane).

$CH^3-NH-CH^3$ .... Méthane méthamine (diméthylamine).

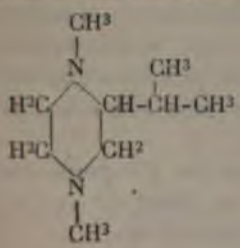
et : ..... Cyclo-propanoxane.

..... Cyclo-propanazane.

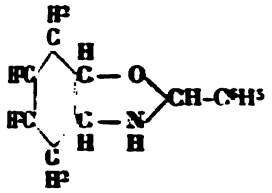
 .... Cyclo-hexoxaparazane, etc.

Ces suffixes, -oxane, -thiane, -azane, etc., je les utilise régulièrement depuis près de seize ans.

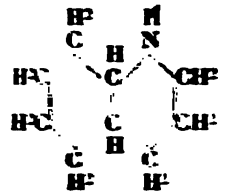
VI. Pour les hydrocarbures cycliques, on crée des types afin de pouvoir abréger leur nomenclature qui nous sera très utile surtout dans le cas où les cycles contiennent de l'azote, etc :



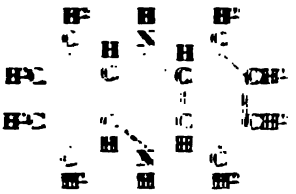
Cyclohexaparadiazane méthoéthyle-2-diméthyle - 1.4. = Phénaparadiazane méthoéthyle-2-diméthyle-1.4 (de phénane C^6H^{12}).



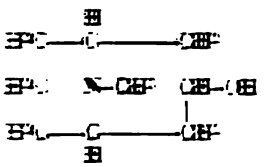
Bicyclo-(0.3.4)-nonoxazane-1.3-phényle-2. = Indoxazane-1.3-phenyle-2.



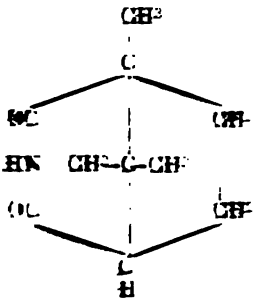
Bicyclo-(0.4.4)-décazane-1 ou 2. Naphtazane-1 ou 2. (Naphtane : $C^{10}H^{12}$)



Tricyclo-(0.0.4.2)-4-tétridécadiazane-5.10 = Anthradiazane-5.10 (Anthrane $C^{14}O^{2}$)



Bicyclo-(1.3.3)-nonazane-8-méthyl-8-ol-2 (Méthylgranatoline)



Bicyclo-(1.2.3)-octazane-4-triméthyl-7.8-dione-3.5 (Imide camphorique)

V. Quant aux dérivés qui contiennent deux ou plusieurs azotes à côté d'une chaîne et surtout entre deux chaînes d'hydrocarbures on procédera de même que pour les hydrocarbures proprement dits :

$C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H$ ..... Ethane-diphényle

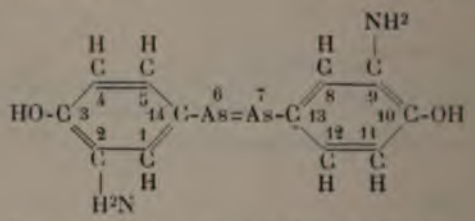
$C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$ Ethène-diphényle-1.2

CH^3-CH^3	Deutane = Éthane.
NH^2-NH^2	Diazane.
$H^2N-NH-CH^3$	Diazane-méthyle.
$H^2N-NH-C^6H^5$	Diazane-phényle.
$C^6H^5-NH-NH-C^6H^5$	Diazane-diphényle-1.2.
$C^6H^5-NH-NH-CH^3$	Diazane-phényle-méthyle-1
$C^6H^5-N=NH$	Diazène-phényle.
$C^6H^5-N=N-C^6H^5$	Diazène-diphényle.

De même pour le triazane et ses dérivés.

De cette manière, un corps dont on parle beaucoup depuis quelque temps, le dioxy-diamido-arséno-benzène, nom qui ne dit rien par lui-même, sera un dérivé qui résulte du diarsane-diphényle.

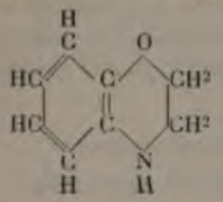
$C^6H^5-AsH-AsH-C^6H^5$	Diarsane-diphényle-1.2.
$C^6H^5-As=As-C^6H^5$	Diarsène-diphényle.
$HO-C^6H^4-As=As-C^6H^4-OH$	Diarsène-diphényle-diol-3



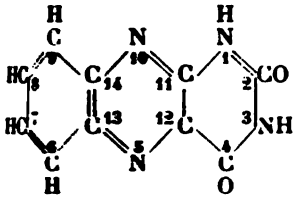
Diarsène-diphényle-diol-3.10-diamine-2.9.

VI. Pour les hydrocarbures cycliques, saturés ou non saturés, on procède de la manière suivante :

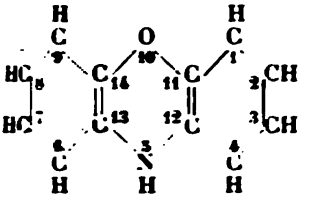
$C^5H^{10}(NH)$....	Phénazane →	C^6H^5N Phénaze.
$C^8H^8(NH)^2$....	Phénorthodiazane →	$C^6H^4N^2$ Phénorthodiaze
$C^9H^{16}(NH)$....	Naphtazane 1 ou 2 →	C^9H^7N Naphténaze 1
$C^{12}H^{20}(NH)^2$...	Anthradiazane-5.10 →	$C^{12}H^8N^2$ Anthrèndiaze-



Naphtoxaparazane-1.4-triène-
(Phènemorpholine).



Tricyclo-(0.0,4.2.4)-tétradécatétrazane-1.3.5.10-pentène-5.12.6.8.10.13-dione-2.4 (Alloxazine).



Tricyclo-(0.0,4.2.4)-tétradécoxazane-10.5-hexène-1.3.6.8.11.13 ou Anthréna-oxaparaze-5.10 (Phénoxazine).

VII. Par l'admission de la règle générale de nommer *métho*, *étho*, etc., les radicaux substitués sur la chaîne latérale, greffés sur une chaîne principale, comme dans les cas :

Pentane méthoéthyle.

Naphtène éthopropyle, etc.

les questions suivantes se trouvent aussi résolues :

A. D'abord celle des éthers oxydes :

$CH^3-CH^2-O-CH^3$ ..... Éthane-méthol.

$O-CH^3$ $O-CH^3$ Butane-diméthol-2.3

CH^3-CH —— CH —— CH^3

$CH^3-CH=CH^3$ ..... Phénopropène-dyméthol-3.4.5.

$CH^3\equiv O-CH^3$

B. Ensuite la question des amines, dites primaires, secondaires et tertiaires, noms qu'on [illegible] dans le sens qu'on donne aux [illegible] :

$CH^3-CH^2-NH^2$ ..... [illegible]

$CH^3-CH^2-NH-CH^3$ [illegible]

CH^3 ..... [illegible]

CH^3-N-CH^3

$CH^3-CH^2-N\equiv CH^3$ [illegible]

Donc des amines mono ou di substituées, ou des ammoniums.

J'ai tenu à donner dès à présent ces indications, les principales d'une étude d'ensemble qui comporte, bien entendu, d'autres nombreuses propositions d'ordre général, comme pour les spiranes, anhydrides, etc.

Bucarest, le 4 avril 1912.

N° 80. — Action de l'eau sur l'aluminium « activé » par le mercure ; par M. E. KOHN-ABREST.

(10.5.1912)

Dans une série de publications antérieures (1) on trouvera l'exposé des observations que j'ai pu faire au sujet de l'oxydabilité de l'aluminium. L'action de l'eau et de différents liquides sur l'aluminium « activé » par des traces de mercure a retenu, à plusieurs reprises, plus particulièrement mon attention; tant au point de vue de l'intérêt théorique que son étude présentait, qu'au point de vue des applications pratiques qu'on est en droit d'en tirer.

Un nombre considérable d'expériences entreprises par mes soins, ont permis d'établir certaines règles quantitatives auxquelles est soumise l'altération dans l'eau des lames d'aluminium activé. Les conclusions auxquelles j'étais parvenu ont été résumées dans le Bulletin de la Société chimique. Quant aux détails des expériences exécutées en 1909, on les trouvera dans les recueils du Ministère de l'Instruction publique (1910), sous forme de plusieurs centaines d'opérations quantitatives. Je n'y reviendrai pas ici. — J'exposerai seulement quelques points restés obscurs, dans l'attaque de l'aluminium « activé » par l'eau, et quelques résultats obtenus. — D'autre part, j'ai constaté que l'aluminium activé se prêtait à un certain nombre d'applications qui me paraissent devoir rendre d'utiles services. — J'en ai déjà indiqué quelques-unes (2) ; il en est d'autres que j'exposerai prochainement. Cette partie de mes recherches n'est, pas encore terminée actuellement.

(1) *Recherches sur l'aluminium*, 1911, Béranger éditeur. — *Revue Soc. Hygiène alimentaire*, novembre 1904. — *Bull. Ass. chimistes de Sucrerie et de distillerie*, avril 1907. — *Bull. Soc. chim.*, 1910, p. 277. — *Recueil sur les Travaux publiés en 1909*, par le Ministère de l'Instruction publique. — *Sur de nouvelles applications de l'aluminium amalgamé et de son utilisation en analyse chimique*. — *Bull. Ass. chimistes*, mai 1911. — *Revue chim. Analytique*, 1911, etc.

(2) *Bull. Ass. chim.*, 1911. Congrès d'avril, 1911, juin, 1911, p.

Action de l'eau sur l'aluminium « activé ».

Dans les premières expériences faites avec le concours de M. Renaut, l'aluminium dont nous nous étions servis avait la composition suivante (1) :

Aluminium métallique	98.70 %
Aluminium oxydé	0.14
Fer	0.30
Silicium	0.40
Azote	0.10
Total	99.65

aluminium métallique avait été déterminé directement par action u gaz chlorhydrique et dosage du chlorure d'aluminium formé : rocédé que je juge très rapide et facile à exécuter (2).

Malgré sa pauvreté apparente en aluminium pur, cet échantillon st cependant comparable aux aluminiums assez « purs » du commerce d'il y a quelques années. En effet, habituellement on scherche et on dose les impuretés de l'échantillon d'aluminium, t ce dernier métal est ensuite dosé par différence.

En appliquant à l'échantillon qui m'a primitivement servi ce rocédé d'analyse courant, on trouverait :

Aluminium	99.20 %
Fer	0.30
Silicium	0.40
Azote	0.10
Total	100.00

J'ajouterai qu'un métal renfermant 99.2 d'aluminium est relativement impur, comparé à des métaux que l'on peut obtenir ujourd'hui et dans lesquels les proportions de fer et de silicium ont parfois des plus minimes ; j'ai repris les essais d'activation vec un de ces échantillons d'aluminium.

Une lame de ce métal plongé dans l'eau donne lieu à un léger égagement d'hydrogène lorsqu'on l'a « activé » par une immersion de six minutes dans du sublimé à 1 10000. Mais l'usure du

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1910.
(2) *C. R.*, 1909.

métal n'en reste pas moins négligeable, de même que la proportion des flocons d'alumine recueillie. — Voici une expérience :

Poids de la lame	Perte de poids après 24 heures	Alumine formé
0,940	0,938	0,003

En partant du bichlorure à 1/100000, la perte de poids de la lame au bout de 24 heures est nulle.

Dans tous ces essais, les lames sont rincées à leur sortie du bain mercuriel, avant de rester en contact avec l'eau. Il faut faire remarquer que différentes causes modifient l'action du mercure sur l'aluminium ; par exemple, l'état sous lequel se trouve le métal. Les règles quantitatives que j'ai établies pour les lames d'aluminium ne s'appliquent plus à l'aluminium en grains plus ou moins grossiers dont l'attaque est beaucoup plus vive. D'autre part, ainsi que l'a rappelé M. Nicolardot, certains métaux, comme le cuivre, retardent ou annulent l'action du mercure sur l'aluminium. — Cette action du cuivre ne m'était pas inconnue ; sans revendiquer la priorité de cette découverte, je rappellerai cependant que M. Trillat, Président de l'Association des chimistes, et moi l'avions indiquée nettement (1). Depuis longtemps, on sait que les ustensiles en aluminium fabriqués à l'aide d'un alliage à 2.5 0/0 de cuivre offrent toutes sortes d'avantages comme résistance aux agents mécaniques et chimiques ; j'ajouterai à mon tour, que la résistance vis-à-vis des solutions mercurielles fait partie de ces qualités. Avec le concours de M. Rivera Maltes, délégué chilien au Laboratoire de toxicologie, nous nous sommes depuis près d'un an préoccupés d'établir quelle était la teneur minima de cuivre nécessaire pour qu'une lame d'aluminium restât « inactivée » par le mercure. — Nous avons constaté qu'une lame d'aluminium renfermant 4 à 5 p. 1000 de cuivre, n'était pas activée par une immersion de six minutes dans une solution de bichlorure de mercure à 1 0/0. — Il est probable que des proportions plus faibles sont suffisantes pour produire ce résultat. — Ces recherches avaient pour objet précisément d'étudier jusqu'à quel point la présence du cuivre peut être décelée rapidement dans l'aluminium par le contact mercuriel. Elles feront l'objet d'une note spéciale.

Enfin, j'ai essayé l'action des sels de mercure sur les alliages d'aluminium et de silicium que j'ai préparés en chauffant dans le

(1) *Bull. Ass. chim.*, Congrès de Paris, 1911 ; n° juin, p. 1910.

vide, vers 1100°, l'aluminium dans des vapeurs de silicium (1). — Ils n'ont subi aucune « activation » appréciable.

Je me suis proposé d'étudier la composition des différents oxydes dont on observe la formation au cours de l'attaque par l'eau de l'aluminium « activé ».

Au début de l'action, l'oxyde est presque noir (2), en flocons très denses, s'agglomérant au fond du vase où se produit l'attaque. — Peu à peu, vers la fin de l'attaque, on voit une couche plus claire, semblant plus légère, dominer la couche noire ; au bout de temps variant entre quelques heures et plusieurs jours, cette dernière finit par s'éclaircir et devenir tout à fait blanche. — Pour éclaircir la couche noire presque instantanément, il suffit de porter à l'ébullition le mélange d'oxydes délayés dans l'eau. — Avec la collaboration de M. Bouligaud, Attaché au laboratoire, nous avons constaté que la formation de l'oxyde noir est indépendante de l'usure des lames, et, dans certaines limites, de la dilution du bain mercuriel, etc.

Cet oxyde jouit, de plus, des propriétés suivantes : séché dans le vide, il s'éclaircit et devient gris perle ; il ne s'oxyde pas à l'air et ne reprend que très peu d'eau exposé à l'atmosphère du laboratoire.

Un de ces oxydes recueillis rapidement, séché dans le vide à froid sur l'acide sulfurique, avait la composition suivante :

Eau.....	38,70
Oxyde.....	61,30

Cependant cette composition semble loin d'être constante, nous y reviendrons très prochainement.

Nous avons cherché à nous expliquer la cause de la coloration noire de l'oxyde qui se forme au début du contact de l'aluminium « activé » avec l'eau pure. — Cette coloration ne me paraît pas due à un état colloïdal momentané des traces de mercure libérées au cours de l'attaque par l'eau. — En effet, une lame d'or plongée dans l'eau en contact avec l'oxyde « noir » ne s'est pas ternie et l'oxyde ne s'est pas décoloré plus rapidement que d'habitude.

J'estime que la coloration plus ou moins foncée de l'oxyde doit être attribuée aux impuretés de l'aluminium (azoture d'aluminium, fer, siliciure d'aluminium, etc.), qui, mis en liberté lors de la désagrégation par l'eau d'une partie du métal (qui, je le rappelle, a été

(1) *Recherches sur l'aluminium*.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1910.

débarrassé par lavage de tout excès de sel de mercure), finissent par s'oxyder dans cette eau pour donner des produits incolores. — L'ébullition du mélange favorise cette oxydation et, en distillant les produits qui se dégagent, on recueille des traces d'ammoniaque. — De plus, en chauffant à l'air l'oxyde coloré, il devient tout à fait blanc. Enfin, on doit faire remarquer que l'oxydation à l'air et non plus dans l'eau, de l'aluminium « activé » donne dès le début un oxyde blanc, la chaleur dégagée par l'oxydation à l'air étant suffisante pour produire les oxydations des impuretés colorées de l'aluminium.

J'ai vérifié que cette transformation d'oxyde noir en oxyde blanc s'effectue sans absorption d'oxygène très appréciable. Dans une éprouvette à robinet pleine de mercure placée sur la cuve à mercure, on introduit de l'oxyde « noir » d'aluminium et 15 cc. d'eau dans laquelle il s'est formé. Le poids de l'oxyde ainsi introduit correspond à $0^{gr},2150$ d'oxyde chauffé à 100°. — Au bout de 5 h. environ, l'oxyde était devenu presque blanc, au bout de 48 heures la quantité de gaz dégagée dans l'éprouvette était de $1^{cc},20$.

Ce gaz a la composition suivante :

Acide carbonique	néant
Oxygène	0,04
Azote	0,20
Hydrogène	$1^{cc},00$

Ces proportions d'hydrogène dégagées sont tout à fait insuffisantes pour qu'on puisse attribuer la décoloration de l'oxyde à une transformation de sous-oxyde d'aluminium en alumine.

Elles sont dues en partie à l'occlusion du gaz dans l'alumine hydratée qui prend naissance dans de l'eau chargée d'hydrogène, et en partie aussi à l'oxydation aux dépens de l'eau de différentes impuretés, comme fer, azoture d'aluminium, etc.

Composition des oxydes hydratés formés par l'aluminium « activé » dans l'eau.

J'ai entrepris cette étude assez délicate avec la collaboration de M. Bouligand, elle n'est point encore terminée; cependant j'indiquerai dès maintenant quelques résultats obtenus. — M. Roger Jordan (1) a publié une très intéressante étude sur la composition des hydrates que l'on obtient en oxydant à l'air un amalgame d'a-

(1) *C. R.*, avril et juin 1910.

luminium proprement dit, c'est-à-dire un alliage où l'aluminium a été entièrement absorbé par le mercure. M. Roger Jordan a trouvé que l'oxyde floconneux blanc obtenu, est loin d'être défini, il ne peut lui assigner aucune formule d'oxydes connus.

Les hydrates que nous avons recueillis au sein de l'eau en attaquant par l'eau des lames d'aluminium simplement « activé », sont encore moins définis que celui obtenu dans l'eau par M. Roger Jordan, à en juger par les proportions d'eau qu'ils retiennent après 24 heures de chauffe à 100° (durée suffisante pour l'obtention d'un poids sensiblement constant). Nous donnerons les détails de nos expériences dans un mémoire qui paraîtra prochainement.

Nous nous sommes placés dans les conditions les plus diverses pour saisir la loi qui régit la composition des hydrates obtenus : état des lames, concentration du bichlorure, durée du contact avec l'eau, etc., etc. — Nous avons constaté que les variations de teneur en eau de ces hydrates est indépendante, du moins, dans certaines limites, de la surface des lames, et de leur usure, c'est-à-dire du nombre successif d'amalgamation, qu'elles ont subies. — Elles dépendent en partie tout au moins de la durée du séjour des flocons dans l'eau. Voici quelques expériences où le contact de l'alumine avec l'eau était d'environ 20 à 24 heures.

Contact avec l'eau	État de la lame	Poids des lames	Perte de poids des lames	Poids de l'oxyde à 100	Poids de l'oxyde calciné	Eau combinée à 100	Eau p. 100
20 heures	neuve	0,571	0,223	0,560	0,423	0,137	20,12
20 —	usée	0,480	0,159	0,397	0,301	0,096	21,10
20 —	neuve	1,048	0,263	0,625	0,490	0,135	21,62
20 —	neuve	0,779	0,206	0,521	0,388	0,133	25,58

Dans toutes ces expériences les lames d'aluminium ont été préparées par nos soins, en partant d'un lingot d'aluminium très pur — elles sont décapées par l'acide nitrique, lavées, séchées, activées par immersion de 3 minutes dans du sublimé à 1 0/0 ; soigneusement rincées, et plongées ensuite dans 100 cc. d'eau.

Avec des contacts plus prolongés du métal activé et de l'eau on obtient les chiffres suivants :

Durée du contact	Eau combinée à 100
48 heures	29,04
72 —	32,89
4 jours	31,84

Abandonnés à l'air humide, les hydrates chauffés à 100° reprennent une très forte proportion d'eau ; nous reviendrons très prochainement sur ce sujet.

En résumé, par suite de l'oxydation de l'aluminium dans l'eau à froid, il se forme des mélanges d'hydrates d'alumine dont la composition se modifie sous l'influence de différentes causes dont l'une est la durée du contact de l'oxyde avec l'eau. — La modification que subit le mélange d'hydrates explique les phénomènes thermiques qu'avec M. J. Carvallo j'avais étudié antérieurement lors de l'oxydation de la poudre d'aluminium par l'eau (1).

N° 81. — Nouvelles classes de composés oxyluminescents ; par M. Marcel DELÉPINE.

(10.5.1912)

Dans de précédentes recherches (2), j'ai fait connaître un grand nombre de composés sulfurés oxyluminescents, c'est-à-dire possédant la curieuse propriété de luire spontanément à l'air dans l'obscurité, à la température ordinaire, par suite d'un phénomène d'oxydation.

Ces composés sulfurés, de fonctions relativement variées : éthers du type xanthique, sulfo-éthers-sels, éthers chloro-sulfo-carboniques et sulfo-carbamiques, possèdent un groupement commun $S{=}C{<}_{O}$. Le dichlorosulfure de carbone $S : CCl^2$ qui ne possède pas ce groupement est aussi très fortement oxyluminescent. Cette dernière constatation réduit, en quelque sorte, le groupement strictement nécessaire à $S : C{<}$; on peut encore simplifier.

En effet, d'un côté, ce que nous appelons ordinairement double liaison est bien plutôt une liaison simple avec affinités libres, $-S-C{<}$ au lieu de $S{=}C{<}$; d'un autre côté, le soufre est un élément autocombustible, puisque, d'après H. Moissan (3), il s'oxyde dès la température ordinaire et que, d'après Joubert (4) et Heumann (5),

(1) *C. R.*, 1909 et *Recherches sur l'aluminium.*

(2) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **7**, p. 404, 722, 894 ; 191 . — *Ibid.*, t. **9**, p. 901, 904 ; 1911.

(3) H. Moissan, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **31**, p. 723 ; 1904.

(4) Joubert, *C. R.*, t. **78**, p. 1853 ; 1874. — Berzélius, cité par H. Moissan (*loc. cit.*), a observé le premier l'émission de lumière par le soufre chauffé, mais il a attribué la flamme non pas à une combustion, mais à la vaporisation et à la condensation subséquente du soufre. (Berzélius, *Traité de chimie* 2e édit. française, t. **1**, p. 177 ; 1845).

(5) K. Heumann, *D. ch. G.*, t. **16**, p. 139 ; 1883. — Ce savant croyait avec

levient phosphorescent dès que la température [illegible] met une émission suffisante de vapeurs. Nous concevons [illegible] l'oxyluminescence puisse se manifester chez les composés aniques sulfurés à soufre doublement [illegible] l'air du soufre à demi combiné et [illegible] te de la molécule, émettent des vapeurs [illegible] ature ordinaire. Ce reste de [illegible] nme une sorte de support [illegible]

a légitimité de ces [illegible] firmée par l'existence [illegible] fures ou le carbone [illegible]

[illegible] remplacé par [illegible]

[illegible]

[illegible]

est, comme $S:PCl^2(C^2H^5)$, qui sont d'une préparation fort laborieuse, et je suis heureux de pouvoir remercier ici bien vivement M. le professeur A. Michaelis qui a obligeamment mis à ma disposition un peu du composé $PCl^2(C^2H^5)$ qu'il avait découvert en 1880 (1); on passe de ce dernier au composé sulfuré par fixation de soufre à 120-125°, dans les conditions indiquées par Fr. Guichard, élève de M. Michaelis (2).

Toutefois quelques-unes de ces combinaisons ont été manipulées bien souvent par des chimistes différents sans que leur oxyluminescence ait été observée. Dernièrement même, MM. Emmet et Jones (3) ont fait des recherches avec le sulfophosphate triméthylique dont la propriété de fumer à l'air en répandant une odeur d'ozone avait été signalée par M. Pistschimuka (4); bien qu'ils l'aient cherchée, ils n'ont pu constater la phosphorescence des vapeurs de ce composé. C'est qu'il faut, pour faire ces expériences, quelques précautions, bien élémentaires sans doute, mais nécessaires, sur lesquelles je reviendrai ultérieurement.

Par contre, cette propriété se trouve singulièrement exaltée dans le trifluoro-sulfure de phosphore $S:PF^3$. D'après MM. Thorpe et Rodger (5) qui l'ont découvert, ce gaz brûle spontanément à l'air en répandant des fumées blanches avec une flamme visible dans l'obscurité; il détone même avec l'oxygène. MM. Thorpe et Rodger ont décrit minutieusement les phénomènes concomitants et ont été particulièrement frappés de l'absence de chaleur de la flamme produite dans l'air; c'est, pensent-ils, une des flammes les plus froides connues. Heumann avait déjà signalé que la phosphorescence du soufre a lieu sans chaleur sensible.

Il est évident que la flamme du fluosulfure de phosphore dans l'air et son explosion dans l'oxygène sont dues à une oxyluminescence particulièrement vive, en raison de l'état gazeux du composé. Celui-ci vient donc de la façon la plus heureuse se constituer le chef de file de la série inorganique SPF^3, $SPCl^3$, $SPBr^3$, dont l'inflammabilité diminue du premier au dernier, au même titre que dans les séries d'homologues organiques croissants.

Dans toutes ces combustions, y compris celle de SPF^3 (ainsi que je m'en suis assuré), il se produit des acides sulfurique et sulfureux. L'élément actif est bien réellement le soufre et non le phos-

(1) A. Michaelis, *D. ch. G.*, t. **13**, p. 2174; 1880.
(2) Fr. Guichard, *D. ch. G.*, t. **32**, p. 1572; 1889.
(3) W. G. Emmet et H. O. Jones, *Chem. Soc.*, t. **99**, p. 713; 1911.
(4) P. Pistschimuka, *D. ch. G.*, t. **41**, p. 3854; 1908.
(5) T. E. Thorpe et J. W. Rodger, *Chem. Soc.*, t. **55**, p. 306; 1889.

phore, car la triéthylphosphine $P(C^2H^5)^3$, par exemple, s'oxyde sans luminescence dans les conditions mêmes où les composés sulfophosphorés émettent de la lumière.

La propriété si nouvelle et assez inattendue de l'autocombustion du soufre avec luminescence, est donc reliée étroitement aux constitutions que nous attribuons à nos combinaisons. Elle suggère évidemment l'idée de créer de nouveaux types, tels que $S:As(OCH^3)^3$, $S:PCH^3(OCH^3)^2$, etc., dont la synthèse aurait pour premier résultat de définir davantage le domaine où s'exerce l'oxyluminescence.

Préparation des corps cités ci-dessus.

Comme je l'ai dit, la plupart des corps signalés plus haut étaient connus ; cependant $SPCl^2(OC^5H^{11})$ et $SPCl(OCH^3)^2$ n'avaient pas encore été préparés ; $SP(SCH^3)(OCH^3)^2$ n'avait été décrit qu'incomplètement. Je crois donc utile de rapporter ici mes observations sur ces substances ; j'y joindrai quelques renseignements sur la préparation de $SPCl^3$ qui sert de matière première pour la plupart d'entre eux.

$SPCl^3$. — On se procure aisément ce composé par le procédé de Baudrimont (1) : action du perchlorure de phosphore sur le sulfure d'antimoine pulvérisé :

$$3Cl^5P + S^3Sb^2 = 3SPCl^3 + 2Cl^3Sb$$

Au lieu de distiller les matériaux ayant réagi, de 125 à 135° seulement, comme le conseille Baudrimont, il y a avantage à pousser jusqu'à 200° ; la portion 135-200°, encore très abondante, contient des quantités considérables de chlorosulfure de phosphore qui ne peuvent s'échapper que bien au-dessus de 135°, par suite de leur dissolution dans le chlorure antimonieux formé. On redistille ensuite le tout jusqu'à 140°, ce qui fournit un produit légèrement souillé de chlorure d'antimoine ; mais au lieu d'agiter le distillat nouveau, comme Baudrimont, avec du sulfure de sodium à 1/20 dont il faudrait des quantités assez fortes pour dissoudre le sulfure d'antimoine formé d'abord dans la destruction du chlorure d'antimoine, je préfère de beaucoup l'agiter avec une solution concentrée d'acide tartrique, prise en dose un peu plus grande qu'il n'est nécessaire pour dissoudre l'oxyde antimonieux formé au contact de l'eau. Le liquide sous-jacent, décanté, séché sur $CaCl^2$,

(1) E. Baudrimont, *C. R. Ac. Sc.*, t. 53, p. 468 ; 1861.

passe avec une fixité absolue à 124°,5 (du thermomètre qui m'a servi).

Essai de réaction de $SPCl^3$ sur les organo-magnésiens. — Ayant voulu me procurer des sulfotrialcoylphosphines plus économiquement que par combinaison du soufre avec les trialcoylphosphines qui sont des produits fort chers, j'avais pensé faire réagir le chlorosulfure de phosphore sur les organo-magnésiens; par exemple :

$$PSCl^3 + 3MgIC^2H^5 = PS(C^2H^5)^3 + 3MgICl$$

Il se produit bien une réaction, mais dans un autre sens. Avec les iodures de méthyl- et d'éthylmagnésium, j'ai obtenu des substances fort bien cristallisées, dont l'analyse conduit aux formules $SP(CH^3)^2$ et $SP(C^2H^5)^2$; ce sont très probablement les composés phosphorés correspondant au bisulfure de cacodyle $[(CH^3)^2As]^2S^1$. Je reviendrai plus tard sur ce sujet nouveau.

$C^5H^{11}OSCl^2P$ ou $S:PCl^2(OC^5H^{11}_i)$. — J'ai obtenu ce corps sans aucune difficulté en suivant la technique indiquée par Pistschimuka (*loc. cit.*) pour ses homologues inférieurs.

C'est un liquide incolore, d'odeur faiblement amylique, bouillant à 108-109° sous 15 mm., de densité $d_4^0 = 1,2370$, $d_0^{17} = 1,2188$. Il se conserve très bien ; un échantillon datant de juillet 1911 est encore incolore. *Analyse.* — Trouvé : Cl, 32,71 0/0 au lieu de 32.09 calculé.

$C^2H^6O^2SClP$ ou $S:PCl(OCH^3)^2$. — Ce produit a été obtenu en soumettant le sulfophosphate triméthylique à l'action d'une quantité équimoléculaire de perchlorure de phosphore, selon une réaction indiquée par Carius (1) pour l'éther triéthylique :

$$S:P(OCH^3)^3 + Cl^5P = Cl^3OP + CH^3Cl + S:PCl(OCH^3)^2$$

La réaction s'effectue à une douce chaleur ; après refroidissement, on ajoute de l'eau et recueille l'huile insoluble formée. On la sèche et la rectifie dans le vide.

Le diméthoxychlorosulfure de phosphore est un liquide incolore d'odeur rappelant un peu celle du chlorosulfure de phosphore bouillant net à 66° sous 16 mm., de densité $d_4^0 = 1,3414$ et $d_4^{17} = 1,3217$; ces constantes sont parfaitement intermédiaires entre celles de $PSCl^2(OCH^3)$ et $PS(OCH^3)^3$. Un dosage de chlore donné 21,46 0/0 au lieu de 22,07 calculé.

L'échantillon que j'ai préparé s'est coloré peu à peu en noir ; n'a pas donné d'oxyluminescence à la température ordinaire, mai

(1) L. Carius, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 119. p. 289 ; 1861.

il me paraît probable qu'il le fera à une température plus élevée.

$C^3H^9O^2S^2P$ ou $S:P(SCH^3)(OCH^3)^2$. — Cet éther a été préparé par action du pentasulfure de phosphore sur l'alcool méthylique, d'après les indications de Kovalevsky (1). Suivant cet auteur, c'est un liquide incolore, mobile, d'odeur très pénétrante, un peu plus dense que l'eau, distillable à la vapeur, décomposable à 150°. On retrouve aisément le corps de Kovalevsky en entrainant à la vapeur l'huile qui se précipite lorsqu'on ajoute de l'eau à la masse résultant de l'action du pentasulfure sur l'alcool. On distille ensuite, sous pression réduite, l'huile entrainée.

On obtient ainsi un liquide mobile, incolore, d'odeur rappelant très faiblement celle du mercaptan, surtout comparable à celle des éthers sulphophosphoriques ; à la longue, l'odeur de mercaptan submerge cette dernière, mais elle disparait par exposition à l'air. Le sulfothiophosphate triméthylique distille à 103° sous 14 mm. et à une densité $d_4^0 = 1,2587$, $d_4^{17} = 1,2427$.

Il a bien la constitution assignée. En effet, l'oxydation nitrique change la moitié seulement du soufre en acide sulfurique sans donner trace d'acide phosphorique, tout au moins au bain-marie ; la totalité du soufre n'est transformée en sulfate qu'après fusion du produit d'oxydation avec un nitrate et un carbonate alcalins ; en même temps, le phosphore passe à l'état de phosphate.

Analyse. — Trouvé : S (de S=), 19.05 ; S (total), 37.09 ; P. 18.50.
Calculé : S (de S=), 18.62 ; S (total), 37.24 ; P, 18.00.

Il est intéressant d'avoir obtenu cet éther méthylique, car dernièrement M. Pistschimuka (2) a contesté que la réaction du pentasulfure de phosphore sur l'alcool éthylique donne l'éther sulfothiophosphorique $S : P(SC^2H^5)(OC^2H^5)^2$ annoncé par Carius (3).

(École supérieure de Pharmacie de Paris.)

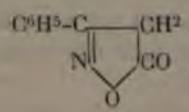
N° 82. — Action de l'oxy-urée sur quelques éthers β-cétoniques ; par M. André MEYER.

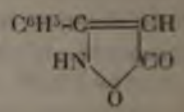
(9.5.1912)

L'hydroxylamine réagit sur les éthers β-cétoniques pour donner, par élimination simultanée d'eau et d'alcool, les composés hétérocycliques désignés sous le nom d'*isoxazolones*.

(1) A. Kovalevsky, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. **119**, p. 303 ; 1861.
(2) P. Pistschimuka, *J. f. prakt. Chem.* (2), t. **84**, p. 746 ; 1911.
(3) L. Carius, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. **112**, p. 190 ; 1859.

Le mécanisme de cette réaction a été expliqué de façons différentes, suivant que l'on admet que l'éther β-cétonique intervient sous forme cétonique ou sous forme énolique. Dans la première conception, la *phénylisoxazolone*, par exemple, serait représentée, selon Claisen et Zedel (1), par la formule (I). On peut admettre, d'autre part, avec MM. Moureu et Lazennec (2), que le même composé peut être formulé par le schéma (II), l'éther benzoylacétique ayant réagi sous la forme tautomère. MM. Oliveri-Mandalà et Coppola ont observé, en effet, la production simultanée de deux dérivés méthylés dans l'action du diazométhane sur les isoxazolones : l'un de ces dérivés porte le groupe méthyle relié à l'azote (3) :

(I) 



(II)

Les travaux de MM. Bamberger, Beckmann et de leurs élèves, ont établi que, de même que les hydrazines α.β-substituées, les β-aryl- et les β-alcoylhydroxylamines réagissent facilement, avec élimination d'eau, sur les aldéhydes aromatiques. Plus récemment, M. Conduché (4) a trouvé dans l'oxy-urée, $CO(NH^2)(NHOH)$, un réactif excellent des aldéhydes : il a obtenu ainsi des *carbamidoximes*, de formule générale $Ar\text{-}\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH}\text{-}N\text{-}CONH^2$.

L'ensemble de ces faits conduit à se demander si, en remplaçant l'hydroxylamine par ses dérivés β-substitués, on obtiendrait des isoxazolones substituées à l'azote, de même que l'antipyrine, par exemple, se produit dans l'action de la méthylphénylhydrazine symétrique sur l'éther acétylacétique.

Dans le but de répondre à cette question, j'ai étudié l'action de l'oxy-urée sur quelques éthers β-cétoniques, appartenant à des types différents : les éthers acétylacétique, benzoylacétique et oxalacétique. Les rendements obtenus, extrêmement médiocres,

(1) Claisen et Zedel, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 140 ; 1891.

(2) Ch. Moureu et Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **1**, p. 1080 ; 1907.

(3) E. Oliveri-Mandalà et A. Coppola, *Atti R. Accad. dei Lincei* (5), t. 20, I, p. 244 ; 1911.

(4) A. Conduché, *Ann. de Chim. et Phys.* (8), t. **12**, p. 533. — *Thèse*, Paris, 1907.

ne m'ont pas permis de faire une étude approfondie des composés préparés.

Le mode opératoire est, à quelque variante près, celui indiqué par M. Conduché (4). On prépare, à la température de — 10° environ, une solution hydro-alcoolique d'oxy-urée par action de quantités équimoléculaires de cyanate de potassium et de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Dans cette liqueur, on laisse couler lentement, en agitant énergiquement, l'éther β-cétonique, préalablement dilué dans l'alcool. Comme dans la production de l'oxy-urée, il se forme un isomère qui n'intervient pas dans la réaction, il faut avoir soin, comme l'indique M. Conduché, d'opérer en présence d'un grand excès du mélange générateur de l'oxy-urée. On maintient la solution à froid pendant plusieurs heures, puis on l'abandonne quelques jours à la température ambiante. On sépare alors par filtration le chlorure de potassium déposé, et on chasse l'alcool par évaporation sous pression réduite. Le résidu, fortement coloré en jaune ou en rouge, et exhalant une forte odeur d'ammoniaque, abandonne, s'il est suffisamment concentré, un mélange de cristaux : on épuise après dessiccation dans le vide, par le benzène ou l'éther bouillants, qui laissent insoluble le KCl. Les eaux mères sont agitées successivement avec de l'éther acétique et du chloroforme, à diverses reprises. On concentre les extraits sous pression réduite, et on précipite, s'il y a lieu, par l'éther de pétrole. Les composés isolés sont purifiés par des cristallisations répétées dans des dissolvants variés.

I. — On prépare, à l'aide de l'*éther acétylacétique*, deux composés, très voisins par leurs propriétés. Le premier cristallise des eaux mères aqueuses concentrées ; on le purifie par des cristallisations successives dans le benzène, l'éther, et dans des mélanges de benzène et d'éther de pétrole, puis d'éther et d'éther de pétrole. Il forme de belles lamelles brillantes, translucides, fondant sans se décomposer à 42-43°. Son analyse correspond à la formule $C^7H^{14}O^5N^2$.

Analyses. — I. $0^{gr},1816$ de subst. donnent : H^2O, $0^{gr},1107$; CO^2, $0^{gr},2696$. — II. $0^{gr},2538$ de subst. donnent : H^2O, $0^{gr},1587$; CO^2, $0^{gr},3813$. — III. $0^{gr},2360$ de subst. donnent : H^2O, $0^{gr},1458$; CO^2, $0^{gr},3495$. — IV. $0^{gr},2163$ de subst. donnent : $25^{cc},2$ d'azote à 17° sous $H_0 = 738^{mm},7$. — V. $0^{gr},1976$ de subst. donnent $23^{cc},75$ d'azote à 15° sous $H_0 = 737^{mm},8$. — *Cryoscopie* : Bromure d'éthylène, $65^{gr},5$; subst., $0^{gr},2453$; C : $0^{c},210$. — Calculé pour $C^7H^{14}O^5N^2$: C 0/0, 40.77 ; H 0/0, 6.79 ; N 0/0, 13.59. — Trouvé : I. C 0/0 40.49 ; H 0/0, 6.77. — II. C 0/0, 40.97 ; H 0/0, 6.94. — III. C 0/0, 40.39 ; H 0/0, 6.86. — IV. N 0/0, 13.34. — V. N 0/0, 13.70. — M calculé, 206 : trouvé, 210.

Cette formule est celle d'un produit d'addition de 1 mol. d'éther acétylacétique avec une mol. d'oxy-urée :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + CO(NH^2)(NHOH) = C^7H^{12}O^4N^2$$

Ce composé est très soluble dans l'alcool, moins facilement dans l'acide acétique et dans l'eau. Il se dissout très bien dans l'éther acétique et le chloroforme ; il est presque insoluble dans le benzène et l'éther froids ; à l'ébullition, ces liquides le dissolvent assez abondamment. La solubilité dans l'éther de pétrole est très faible. Sa solution aqueuse réduit le permanganate de potassium à chaud, mais ne réduit ni le nitrate d'argent ammoniacal, ni la liqueur cupro-alcaline. Enfin, le perchlorure de fer ne fournit aucune coloration. Ces réactions indiquent que la fonction hydroxylamine et la fonction énolique de l'éther acétylacétique sont intervenues dans la réaction.

Dans cette même opération, on trouve dans les eaux mères, après séparation du composé décrit plus haut, un produit qui présente des propriétés très semblables à ce dernier. Il ne lui est cependant pas identique ; les analyses lui assignent une demi-molécule d'eau en moins, c'est-à-dire la formule $C^7H^{12}O^4N^2 + 1/2\,H^2O$.

On l'obtient de la benzine ou de l'éther anhydre en fines aiguilles incolores fondant à 45° sur le bloc Maquenne, sans se décomposer.

Analyses. — I. 0gr,2184 de subst. donnent : H^2O, 0gr,1258 ; CO^2, 0gr,2380. — II. 0gr,1982 de subst. donnent 23cm,6 d'azote à 11° sous H_0 = 757mm,5 (t = 9°). Le même échantillon, recristallisé dans l'éther mélangé d'éther de pétrole, a donné : III. 0gr,1928 de subst. fournissent : H^2O 0gr,1140 ; CO^2, 0gr,2308. — IV. 0gr,2464 de subst. fournissent : 22cm,3 N à 10° sous H_0 = 745mm,9. — Après une troisième cristallisation dans le benzène, on obtient les résultats suivants : — V. 0gr,2281 de subst. donnent : H^2O, 0gr,1455 ; CO^2, 0gr,3549. — VI. 0gr,2035 de subst. donnent : 24cm,5 N à 12° sous H_0 = 747mm,7. — VII. 0gr,1653 de subst. donnent : 20cm,3 N à 11° sous H_0 = 752mm,1. — Calculé pour $C^7H^{12}O^4N^2, 1/2H^2O$: C 0/0, 42.63 ; H 0/0, 6.59 ; N 0/0, 14.21. — Trouvé : I. C 0/0, 42.20 ; H 0/0, 6.40. — II. N 0/0, 14.05. — III. C 0/0, 42.40 ; H 0/0, 6.56. — IV. N 0/0, 14.0. — V. C 0/0, 42.43 ; H 0/0, 7.08. — VI. N 0/0, 14.19. — VII. N 0/0, 14.61.

On pourrait expliquer la formation de ce dérivé de la manière suivante :

$$2CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + 2CO(NH^2)(NHOH) = H^2O + C^{14}H^{26}O^8N^4$$

Mais une détermination cryoscopique fournit un poids moléculaire moitié moindre.

Bromure d'éthylène, 77gr,55 ; subst., 0gr,2169 ; C, 0gr,164. — M trouvé, 201 ; calculé pour $C^7H^{12}O^4N^2$, 1/2 H^2O, 197.

II. — Dans les mêmes conditions, l'*éther benzoylacétique* permet de préparer une petite quantité d'un produit qui se présente en feuillets incolores, après des cristallisations dans l'alcool dilué, puis dans le benzène et l'éther ; on l'obtient finalement d'un mélange de benzine et d'éther de pétrole, en fines aiguilles blanches, soyeuses, groupées en houppettes. Ce corps fond à 98-99° sur le bloc Maquenne. Il est peu soluble dans l'éther, l'éther de pétrole, le benzène, à froid. L'éther acétique et l'alcool ordinaire sont ses meilleurs solvants.

Analyses. — I. 0gr,2083 de subst. donnent : H^2O, 0gr,1159 ; CO^2, 0gr,4370. — II. 0gr,2261 de subst. donnent : H^2O, 0gr,1138 ; CO^2, 0gr,4749. — III. 0gr,2427 de subst. dégagent : 22cc,1 N humide, à 14° sous $H_0 = 765^{mm},4$. — IV. 0gr,2890 de subst. dégagent : 27cc,95 N humide, à 16° sous $H_0 = 763^{mm},1$. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4N^2$: C 0/0, 57.60 ; H 0/0, 5.60 ; N 0/0, 11.20. — Trouvé : I. C 0/0, 57.21 ; H 0/0, 6.18. — II. C 0/0, 57.28 ; H 0/0, 5.59. — III. N 0/0, 10.74. — IV. N 0/0, 11.27.

Il se forme donc un produit de condensation entre 1 molécule d'éther benzoylacétique et 1 molécule d'oxy-urée avec élimination d'eau :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + CO(NH^2)(NHOH) = H^2O + C^{12}H^{14}O^4N^2$$

Les propriétés de ce composé sont analogues à celles des dérivés obtenus avec l'éther acétylacétique.

III. — L'application de la réaction à l'*éther oxalacétique* permet d'isoler un produit, qu'on purifie par des cristallisations répétées. On obtient ainsi de beaux prismes incolores, par évaporation lente de leur solution benzénique. Les solubilités de ce corps sont peu différentes de celles du dérivé benzoylacétique ; elles sont cependant un peu supérieures. Point de fusion : 77°, en se décomposant sensiblement.

Analyses. — I. 0gr,1965 de subst. donnent : H^2O, 0gr,1084 ; CO^2, 0gr,3108. — II. 0gr,2159 de subst. donnent : H^2O, 0gr,1119 ; CO^2, 0gr,3186. — III. 0gr,2108 de subst. donnent : 21cc,4 N à 18° sous $H_0 = 743^{mm},4$. — IV. 0gr,2363 dégagent : 23cc,3 N à 11° sous $H_0 = 757^{mm},9$. — Calculé pour $C^9H^{14}O^6N^2$: C 0/0, 43.91 ; H 0/0, 5.69 ; N 0/0, 11.38. — I. C 0/0, 43.14 ; H 0/0. 6.13. — II. C 0/0, 44.02 ; H 0/0, 5.75. — III. N 0/0, 11.68. — IV. N 0/0, 11.81.

Ces analyses correspondraient à la composition $C^9H^{14}O^6N^2$, c'est-à-dire à la formule d'un produit de condensation de l'oxy-urée avec l'éther oxalacétique, molécule à molécule, en éliminant 1 molécule d'eau, selon l'équation :

$$CO^2C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + CO(NH^2)(NHOH) = C^9H^{14}O^6N^2 + H^2O$$

Une détermination cryoscopique conduirait cependant à adopter la formule doublée $C^{18}H^{28}O^{12}N^4$:

Bromure d'éthylène, 31gr,66; subst., 0gr,3349; C, 0gr,251. — Calculé pour $C^{18}H^{28}O^{12}N^4$: M, 492; trouvé : M, 497.

Dans les eaux mères aqueuses de la préparation de ce corps, on isole un second produit, qui en est vraisemblablement un hydrate.

Après plusieurs cristallisations dans l'éther, on l'obtient en lamelles incolores qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Analyses. — I. 0gr,2838 de subst. donnent : H^2O, 0gr,1453 ; CO^2, 0gr,4425. — II. 0gr,1803 de subst. donnent : H^2O, 0gr,0940 ; CO^2, 0gr,2814. — III. 0gr,2178 dégagent : 21cc,0 N à 14° sous $H_0 = 749^{mm},0$. — Calculé pour $C^{18}H^{30}O^{13}N^4,H^2O$: C 0/0, 42.35 ; H 0/0, 5.88 ; N 0/0, 10.98. — Trouvé : I. C 0/0, 42.61 ; H 0/0, 5.69. — II. C 0/0, 42.57 ; H 0/0, 5.79. — III. N 0/0, 11.31.

Cette composition est sensiblement celle d'un hydrate $C^{18}H^{30}O^{13}N^4 = C^{18}H^{28}O^{12}N^4 + H^2O$. La faible quantité de produit dont je disposais ne m'a pas permis de vérifier cette hypothèse d'une manière rigoureuse : j'ai dû me borner à constater qu'il perd effectivement de l'eau en quantité voisine de celle prévue par la théorie, par un long séjour dans le vide sec, en donnant le premier dérivé décrit plus haut.

L'action des arylhydroxylamines sur l'éther acétylacétique a été étudiée, il y a quelque temps, par M. Beckmann et ses élèves, MM. Scheiber et Wolf (1). Avec la phénylhydroxylamine, ils ont obtenu, avec un rendement très faible, deux substances isomères, $C^{22}H^{24}O^5N^2$, se transformant en une troisième, sous l'action de l'acide acétique, et qui se produisent d'après l'équation :

$$2C^6H^{10}O^3 + 2C^6H^5\text{-}NHOH = 2H^2O + C^{22}H^{24}O^5N^2 + C^2H^6O$$

Avec la paratolylhydroxylamine, ces savants n'ont observé la production que d'un seul composé, engendré selon l'équation :

$$C^6H^{10}O^3 + C^6H^4(CH^3)(NHOH) = C^{13}H^{15}O^2N + 2H^2O$$

La comparaison des résultats des auteurs précédents, avec ceux que j'ai moi-même obtenus, montre qu'il serait prématuré de vouloir formuler, dès à présent, par une équation générale, l'action des hydroxylamines substituées sur les éthers β-cétoniques : le sens de la réaction paraît dépendre, dans chaque cas, d'une part, de la nature particulière de l'éther β-cétonique ; d'autre part, le

(1) Beckmann et Scheiber, *Annalen der Chemie*, t. 355, p. 235. — Scheiber et Wolf, *Ibid.*, t. 357, p. 31.

groupe substitué à l'hydrogène dans l'hydroxylamine semble jouer également un rôle prépondérant.

Il convient de se montrer encore plus réservé, en ce qui concerne la constitution à attribuer aux composés que j'ai décrits ; les données analytiques indiquent cependant qu'il ne se produit pas d'isoxazolones ; le but précis, en vue duquel cette étude avait été entreprise, ne s'étant pas trouvé réalisé, et les résultats en étant peu encourageants, par suite des très médiocres rendements obtenus, j'ai dû renoncer, pour le moment du moins, à poursuivre les présentes recherches.

(Laboratoire de Chimie organique. Collège de France).

N° 83. — Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. — Acides α-éthoxy-dialcoylacétiques ; par MM. E. E. BLAISE et L. PICARD.

(2.5.1912)

Dans deux mémoires antérieurs (1) nous avons exposé les résultats de nos recherches sur l'action des chlorures des acides α-alcoxylés sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc.

Pour compléter ces recherches, il était nécessaire d'étudier la manière dont se comporteraient les acides éthers-oxydes correspondant aux acides-alcools à fonction alcoolique tertiaire. Mais aucun corps de ce type n'était connu jusqu'ici et nous avons dû chercher d'abord une méthode permettant de les préparer. Nous avons pu atteindre ce but, mais l'expérience nous a montré que de tels acides se décomposent lorsqu'on cherche à préparer les chlorures correspondants, de telle sorte qu'il nous a été impossible d'étudier l'action de ces chlorures sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc.

On sait que le perchlorure de phosphore réagit facilement sur l'oxalate d'éthyle pour donner l'éther dichloroglycolique (2). Nous avons pensé que, dans ce dernier, les deux atomes de chlore seraient assez mobiles pour réagir sur les dérivés organo-zinciques mixtes et pour être, par conséquent, substituables par des alcoyles. L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

$$CO^2C^2H^5\text{-}CCl^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 + 2R\text{-}Zn\text{-}I$$
$$= ZnI^2 + ZnCl^2 + CO^2C^2H^5\text{-}CR^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$$

(1) *Ann. Ch. et Ph.*, février et mai 1912.
(2) R. Anschutz, *Lieb. Ann.* 253, p. 18.

Acide α-éthoxy-diméthylacétique C^2H^5-O-C$(CH^3)^2$-CO^2H.

Ce corps résulte de l'action de l'iodure de zinc-méthyle sur l'éther dichloroglycolique. Pour la préparation du dérivé organo-métallique mixte, nous avons employé les proportions suivantes : Iodure de méthyle, 105 gr. ; Couple zinc-cuivre, 105 gr. ; Acétate d'éthyle absolu, 22gr,5; Benzène sec, 45 gr. Le mélange est chauffé à 90°, pendant quatre heures, au bain de chlorure de calcium. Ce dérivé organo-métallique est celui qui se forme le moins facilement quand on ne l'amorce pas avec du couple ayant déjà servi. Avant de décanter l'iodure de zinc-méthyle, on ajoute 45 gr. de benzène bien sec et on refroidit soigneusement. Après décantation, on lave le couple restant avec un peu de benzène qui est ensuite ajouté à la liqueur décantée. Les proportions ci-dessus sont celles qui correspondent à 60 gr. d'éther dichloroglycolique, ce qui représente un excès de 25 0/0 en dérivé organo-métallique.

La condensation s'effectue à 0°, en versant l'éther dichloroglycolique, étendu de son volume de benzène, dans l'iodure de zinc-méthyle. La réaction est vive ; on opère lentement et en agitant. Ensuite le ballon est sorti de la glace et on constate que la masse s'échauffe légèrement. Après deux heures de repos, on décompose par l'eau, puis, après avoir fait subir au produit les traitements habituels (lavage à l'acide sulfurique au vingtième, agitation avec des solutions de sulfate d'ammoniaque et de bicarbonate de potassium, dernier lavage à l'eau), on sèche la solution benzénique sur le sulfate de sodium anhydre et on chasse le benzène au bain-marie, sous une pression de 60 mm.

Pour éliminer l'oxalate d'éthyle, toujours renfermé dans l'éther dichloroglycolique, on agite le résidu pendant quinze minutes dans un flacon, avec son volume d'ammoniaque. L'oxamide précipitée est essorée, puis lavée avec un peu d'éther. La solution éthérée est décantée, puis lavée à l'eau, à l'acide sulfurique dilué, et séchée sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé au bain-marie puis le résidu est distillé dans le vide.

Ethoxydiméthylacétate d'éthyle. — Cet éther, produit de la réaction précédente, bout très bien à 54° sous 12mm,5. R' 84 0/0. — *Analyse* : Trouvé C 0/0, 59,85, H 0/0 10,12 ; calculé pour $C^8H^{16}O^3$; 59,96 et 10,07. — *Acide éthoxydiméthylacétique* ; obtenu par saponification de l'éther au moyen de la potasse alcoolique. L'acide étant fortement soluble dans l'eau, il faut saturer la

de sulfate d'ammoniaque avant d'épuiser à l'éther. e. Eb_{14} : 99°. — *Analyse* : trouvé C 0/0 : 54,39 ; H 0/0 : — Calculé pour $C^6H^{12}O^3$: 54,51 et 9.15. — *Sel de sodium*, ^6Na. Très soluble dans l'alcool et l'eau. On le purifie par isation dans un mélange d'alcool et d'éther. Aiguilles es. — *Analyse* : trouvé : Na 0/0. 14,81 ; calculé ; 14.95. — *cuivre*, $C^{12}H^{22}O^8Cu.H^2O$. Ce sel s'obtient aisément par décomposition. Belles aiguilles vertes. — *Analyse* : : H^2O 0/0. 5.04 et Cu 0/0 (sel anhydre) 19.96. — *Calculé* $^{12}H^{24}O^8Cu$: 5.21 et 19.53. *Sel de calcium*, $C^{12}H^{22}O^8Ca$. Se par action du carbonate de calcium, au bain-marie, sur la a gélatine de l'acide. Aiguilles blanches. — *Analyse* Ca 0/0 13.29 (Calculé : 13.27). — *Acide éthoxylimo-* $C^6H^9O-C^6H^4-CO-NH-C^6H^5$. L'acide se traite à froid, mais il faut aussi [illegible] de la benzoïne de magnésium [illegible] [illegible] — *Analyse* [illegible] — *Hydrogénation* [illegible] — *Acide* [illegible] — *Analyse* [illegible]

Acide éthylidènylmandélique — Le mode de préparation [illegible] mais en remplaçant [illegible] par le zinc-éthyle. On emploie les proportions suivantes : [illegible] gr. Zinc-éthyle [illegible] gr. Acétate d'éthyle [illegible] gr. Benzoïne [illegible] gr. On opère ensuite [illegible] mêmes.

[illegible] méthoxybenzoïne [illegible] gr. [illegible] dans soit [illegible] traitement est identique à celui que nous venons [illegible] mêmes.

[illegible] — [illegible] produit direct de la condensation [illegible] — *Analyse* [illegible] pour [illegible] [illegible] — *[illegible]* On [illegible] dans l'éther par la potasse [illegible] [illegible] trouvé [illegible] — [illegible] — [illegible] pour [illegible] [illegible] $(^6Na.2H^2O)$ [illegible]

et cristallisation dans l'alcool à 95°. Aiguilles blanches. — *Analyse* : Trouvé : H^2O 0/0 6,1 ; Na 0/0 12,74 (sel anhydre). Calculé pour $C^{24}H^{49}O^{11}Na^3$; 6,17 et 12.65. — *Sel de calcium* $C^{16}H^{30}O^6Ca.H^2O$. — Préparé par double décomposition. — *Analyse* : Trouvé : H^2O 0/0 5,29 et Ca 0/0 10,96 (sel anhydre). — Calculé pour $C^{16}H^{32}O^7Ca$: 4,82 et 11,23. — *Sel de cuivre* $C^{16}H^{30}O^6Cu.H^2O$. — Obtenu également par double décomposition. — *Analyse* : Trouvé : H^2O 0/0 3,53 et Cu 0/0 17,74 (sel anhydre). Calculé pour $C^{16}H^{32}O^7Cu$: 4,50 et 16,66. *Sel d'aniline*. L'aniline ne donne pas d'amide à l'ébullition, mais fournit un sel qui cristallise bien dans le benzène ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. — F. 101° — *Analyse* : Trouvé : N 0/0 5,39. Calculé pour $C^8H^{16}O^3.C^6H^7N$: 5,45.

N° 84. — Sur l'emploi des carbonates dans la préparation catalytique des cétones ; par M. J. B. SENDERENS.

(25.5.1912)

Dans une série de communications (1), j'ai fait connaître une méthode générale de préparation des cétones grasses et aromatiques, fondée sur la décomposition directe des acides organiques par l'action catalytique de la thorine, de la zircone et des oxydes d'uranium. Ce procédé est entré dans la pratique des laboratoires, et je n'aurais pas eu à y revenir si l'on n'avait écrit assez récemment que la méthode était de Squibb, et que mes recherches l'avaient seulement généralisée et perfectionnée (2).

Ce que l'on a désigné sous le nom de méthode de Squibb se réduit à une expérience, la transformation de l'acide acétique en propanone, et celle-ci remonte à l'année 1895 (3). Après avoir constaté que les vapeurs d'acide acétique, en passant dans un serpentin en fer chauffé vers 600°, subissaient une légère décomposition, Squibb remarqua que cette décomposition augmentait lorsque le tube était rempli de pierre ponce, et qu'elle devenait presque complète lorsque, à la pierre ponce, il mêlait du carbonate de baryum. Il n'est nullement question de catalyse et, dans son dispositif, Squibb semble surtout préoccupé de répartir conve-

(1) J. B. SENDERENS, *C. R.*, t. **148**, p. 927 ; t. **149**, p. 213 et 966 ; t. **150**, p. 111, 702 et 1336 ; t. **152**, p. 90 et 384. — *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 825 ; t. **5**, p. 451, 480, 905 ; t. **7**, p. 645 ; t. **9**, p. 948.

(2) *C. R.*, t. **154**, p. 561 et 601. — *Bull. Soc. chim.*, 5 avril 1912, p. 328.

(3) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1895, p. 187. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. **14**, 1895, *Journ. Soc. chem. Ind.*, t. **14**, p. 596 et t. **15**, p. 682.

nablement la chaleur de manière à décomposer l'acide acétique avec le minimum de produits inflammables (méthane, oxyde de carbone, etc.). C'est dans ce but, que le serpentin était animé continuellement d'un mouvement de rotation autour de son axe.

En rapportant l'expérience de Squibb qu'il avait répétée, Conroy, en 1902, attribua au carbonate de baryum une action catalytique qui lui paraissait devoir être commune aux carbonates de tous les métaux dont les acétates fournissent la propanone par calcination (1).

C'est, en effet, ce qui fut observé, quelques années plus tard, par Ipatiew qui, avec les carbonates de strontium, de cérium et de zinc, obtint, en propanone, les mêmes rendements qu'avec le carbonate de baryum (2). C'est ce que j'ai constaté moi-même avec le carbonate de calcium, qui s'est comporté comme celui de baryum.

On comprendra qu'il en soit de la sorte, si le premier effet de l'acide acétique sur ces carbonates est de les transformer en acétates, lesquels se décomposeront ensuite par la chaleur, de telle manière que, finalement, on sera ramené à la préparation classique de la propanone.

C'est ainsi, en effet, que les choses se passent, comme le montrent les expériences suivantes.

Sur du marbre blanc très finement pulvérisé, étalé dans un tube, j'ai dirigé, vers 380°, les vapeurs d'acide acétique. Il s'est dégagé du gaz carbonique, et le liquide recueilli contenait exclusivement de l'eau avec un peu d'acide acétique, sans propanone. On a donc eu simplement formation d'acétate de calcium, d'après l'équation :

$$(a) \qquad CO^3Ca + 2CH^3.CO^2H = CO^2 + H^2O + (CH^3.CO^2)^2Ca$$

La matière avait gonflé dans le tube par la formation de cet acétate et, lorsque après avoir supprimé les vapeurs acétiques, j'ai élevé progressivement la température jusqu'à 480°, j'ai constaté dès 410°, un dégagement de CO^2, en même temps qu'il distillait un liquide en majeure partie formé de propanone, selon les équations :

$$(b) \qquad (CH^3.CO^2)^2Ca = CO^2 + CaO + CH^3.CO.CH^3$$

ou bien :

$$(c) \qquad (CH^3.CO^2)^2Ca = CO^3Ca + CH^3.CO.CH^3.$$

(1) Conroy, *Revue générale des Sciences*, t. **13**, p. 574 ; 1902.

(2) Ipatiew, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. **40**, p. 514 ; 1908 et *Bull. Soc. chim.* (4), t. **8**, p. 90 ; 1910).

Ainsi l'acétate de calcium qui se forme exclusivement à 380°, se détruit ensuite à une température plus élevée. Mais, dans ce dernier cas, en présence d'un courant continu de vapeurs acétiques, une certaine quantité d'acétate de calcium peut encore se former pendant qu'une autre se détruit. Si la formation de l'acétate est aussi rapide que sa destruction, on aura simultanément les équations (*a*) et (*b*) ou (*c*), et la réaction présentera l'aspect d'un phénomène catalytique.

C'est à peu près ce qu'on observe vers 480°. A cette température, des vapeurs d'acide acétique, dirigées sur du marbre pulvérisé, fournissent avec du CO^2 qui se dégage, un liquide renfermant 70 0/0 environ de propanone, le reste étant de l'eau et de l'acide non décomposé. Ici encore, la formation préalable de l'acétate est indiquée par le gonflement de la matière dans le tube, et aussi par une petite quantité de ce sel échappée à la destruction à 480°, et qui, à une température plus élevée, après la suppression des vapeurs acétiques, donne de l'acétone. Ce sont des réactions du même genre que celles que j'ai décrites pour la chaux (1) et si l'on voulait y voir une action catalytique, ce qui pourra paraître contestable, c'est à la chaux résultant de la réaction (*b*) qu'on serait porté à l'attribuer.

C'est également comme la chaux que se comporte le carbonate de calcium vis-à-vis des homologues de l'acide acétique. J'ai expérimenté avec les acides butyrique, isobutyrique, isovalérique qui donnent des résultats peu différents. Voici ce qui se passe avec l'acide isobutyrique.

En dirigeant, à 380-390°, des vapeurs de cet acide sur du marbre pulvérisé, il s'est dégagé du CO^2 sensiblement pur et, pour 60 cc. d'acide isobutyrique employés, j'ai recueilli 20 cc. d'un liquide complètement soluble dans la potasse diluée, et qui était un mélange d'acide et d'eau, sans isobutyrone. La matière avait gonflé dans le tube de manière à l'obstruer en certains endroits, par suite de la formation de l'isobutyrate de calcium.

Dans une autre expérience, la température a été maintenue au voisinage de 480°. Le gaz qui s'est dégagé avait comme composition :

Gaz carbonique	66.5 %
Carbure éthylénique	12.8
Oxyde de carbone	6.1
Hydrogène	14.6

(1) B. J. Sendrens, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 907.

la proportion de CO^2 qui est beaucoup plus grande, ce gaz roche, par sa composition, de celui que m'avait fourni la ıvec le même acide isobutyrique (1).

rès la nature des produits gazeux, on voit que la réaction ; complexe, et c'est ce que confirme l'examen du liquide i. Le volume de ce dernier s'élevait à peine à la moitié de ; l'acide employé. Traité par la potasse diluée, il s'est réduit ème qui a distillé de 90° à 130°, le point d'ébullition de yrone étant 123°.

le carbonate de baryum, l'acide isobutyrique a fourni de plus mauvais résultats. En faisant passer vers 470-480°, eurs de cet acide sur du carbonate barytique obtenu par ation et chimiquement pur, celui-ci a retenu à peu près ent l'acide en prenant progressivement, sur toute la lon- lu tube, l'aspect d'une masse fondue et brillante. L'isobu- insi formé se décomposait partiellement, car le gaz recueilli nait, avec 66 0/0 de CO^2, 34 0/0 d'un gaz qui brûlait avec nme éclairante. Pour 25 cc. d'acide isobutyrique employés, enu seulement 3 cc. d'un liquide renfermant $2^{cc},5$ d'acide éré et d'eau, et un résidu de $0^{cc},5$ où se trouvait l'isobu- reconnaissable à son odeur.

mplaçant le carbonate de baryum précipité par un carbo- baryte naturel assez impur, et en opérant aux mêmes tem- es, le gaz avait comme composition :

Gaz carbonique	50 %
Carbure éthylénique	23.3
Oxyde de carbone	8.2
Hydrogène	18.4

t au liquide recueilli, c'était sensiblement le même que ı cas précédent.

ulte de cet exposé que les carbonates ne se distinguent pas d'autres corps qui fournissent, comme je l'ai montré dans ; communications, d'assez bons rendements en propanone ıcide acétique, mais qui, vis-à-vis des homologues de cet ont à peu près inactifs, ou ne les décomposent que d'une régulière (2).

est, en particulier, la poudre de zinc, mélange du métal et oxyde, qu'à vouloir chercher des précédents à ma prépa-

. Senderens, *loc. cit.*

Senderens, *Bull. Soc. chim.* 4, t. 5, p. 995 et t. 7, p. 641

ration catalytique des cétones, on aurait pu invoquer de préférence au carbonate de baryum. Et, en effet, en 1880, quinze ans par conséquent avant l'expérience de Squibb, Hans Jahn s'était servi de la poudre de zinc pour décomposer les acides formique, acétique, butyrique, soit par leur passage sur cette poudre chauffée au-dessus de 300°, soit par leur distillation sur ce produit (1). Ainsi que je l'ai publié (2), la poudre de zinc chauffée dans un courant de vapeurs d'acides organiques, donne, avec l'acide acétique, 60 0/0 environ de propanone ; mais, avec l'acide propionique, le rendement en cétone est très faible, et à peu près nul pour les acides isobutyrique et isovalérique.

Ainsi l'activité de la poudre de zinc comme celle des carbonates se borne à la décomposition de l'acide acétique, et c'est également à la transformation de cet acide en propanone que se sont bornées les recherches faites par Ipatiew avec un certain nombre de carbonates, d'oxydes et de métaux, et publiées en 1908, l'année même où paraissait, sur le même sujet, ma première communication (3).

La décomposition de l'acide acétique était donc un fait complètement isolé, resté à l'état d'exception, et l'on pouvait croire, qu'en partant des acides gras, il en serait de la préparation des cétones comme de celle des carbures forméniques, qui ne réussit guère que pour le premier terme, le méthane.

C'est dans ces conditions que je fus assez heureux pour mettre la main sur la thorine d'abord et ensuite sur la zircone et l'uranyle, qui m'ont permis de préparer avec des rendements très souvent voisins de la théorie, non seulement les cétones grasses, mais encore les cétones mixtes, grasses et aromatiques, et de prévoir la préparation des aldéhydes en substituant l'acide formique à l'un des acides (4).

Telle est la méthode générale de préparation catalytique des cétones que j'ai fait connaître et qu'on ne saurait rattacher, ce me semble, aux expériences de Hans Jahn et d'Ipatiew, non plus qu'à celle de Squibb, qualifiée bien à tort de méthode puisque, dans la pensée de l'auteur, elle se bornait à la propanone et, qu'en fait, elle ne pouvait aller plus loin. A ce compte-là, et peut-être avec moins d'invraisemblance, le procédé d'hydrogénation par le nickel divisé devrait s'appeler méthode de Debereiner ou de tout autre

(1) Hanz Jahn, *D. ch. G.*, t. 13, p. 2107.
(2) J. B. Senderens, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 908.
(3) Ipatiew, *Journ. Soc. phys. ch. R.*, t. 40, p. 514.
(4) J. B. Senderens, Bull. Soc. chim., (4) t. 5, p. 488; 1909.

qui aurait utilisé le premier les propriétés catalytiques du platine. Or, je ne sache pas que personne encore y ait songé.

N° 85. — Relations d'isomorphisme dans la série organométallique. — II. Dérivés des éléments trivalents ; par M. Paul PASCAL.

(18.4.1912).

La famille qu'on a constituée en rapprochant de l'azote le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, ... le bismuth, n'offre peut-être pas, surtout au point de vue cristallographique, une homogénéité aussi complète que l'ensemble des métalloïdes et des métaux tétravalents. On n'y retrouve pas, en particulier, l'invariabilité presque absolue de la valence, ni le lien que fournit l'existence de la longue série de fluosels isomorphes dérivés du silicium, du zirconium, ... de l'étain.

Pour le sujet qui nous occupe aujourd'hui, il n'est pas inutile d'insister sur certaines comparaisons suggérées par les métalloïdes et métaux trivalents.

L'azote et le phosphore (si on veut oublier les divergences présentées parfois par leurs dérivés acides) sont à rapprocher l'un de l'autre par l'analogie de leurs dérivés hydrogénés et organo-métalliques, à fonction en général nettement basique, et d'ailleurs souvent isomorphes dans leurs sels.

D'autre part, l'arsenic et l'antimoine sont rendus comparables par leurs dérivés oxygénés : on connait l'isomorphisme de l'arsénolite et de la sénarmontite ; et cette analogie est renforcée par le caractère de non-basicité commun à leurs dérivés hydrogénés et organo-métalliques. Mais dans ce groupe assez homogène, l'arsenic se rapproche plus particulièrement du phosphore par suite de l'existence d'apatites arsenicales, par l'identité chimique et cristallographique des acides phosphoriques et arséniques hydratés et de leurs sels.

Quant au bismuth, son caractère métallique nettement accusé, sa bivalence possible, l'écartent plutôt des deux sous-groupes précédents.

Ces nuances dans l'analogie se retrouvent très nettement dans l'étude cristallographique et thermique des dérivés organo-métalliques.

La triphénylamine, la triphénylphosphine, ... la triphénylbismuthine, ont été étudiées, au moins rapidement, par Arzruni,

pour la partie cristallographique; les points suivants peuvent être considérés comme définitivement acquis.

La triphénylamine et la triphénylphosphine sont toutes deux monocliniques, et leurs formes fondamentales sont extrêmement voisines.

La triphénylarsine et la triphénylstibine sont tricliniques; leurs formes fondamentales sont très nettement distinctes des précédentes, mais sont, entre elles, identiques.

Enfin, la triphénylbismuthine est clinorhombique, comme les dérivés de l'azote et du phosphore; mais la forme fondamentale diffère totalement de celle de ces derniers corps.

On pourrait ajouter que la considération des volumes moléculaires conduit à la même classification, car on en trouve les valeurs suivantes, à la température ordinaire :

$N(C^6H^5)^3$	213	$As(C^6H^5)^3$	234
$P(C^6H^5)^3$	219	$Sb(C^6H^5)^3$	234
$Bi(C^6H^5)^3$	276		

Nous retrouvons donc déjà la subdivision que des considérations purement chimiques nous ont fait signaler précédemment; l'analyse thermique des mélanges binaires de ces corps va confirmer ces résultats et les compléter même en retrouvant les analogies particulières signalées entre le phosphore et l'arsenic.

Triphénylamine et triphénylphosphine. — L'étude du refroidissement des mélanges de ces deux corps a permis de dresser le tableau suivant des températures de solidification commençante et finissante :

$P(C^6H^5)^3$	$N(C^6H^5)^3$	Solidif. comm.	Solidif. finiss.
100 °/°	0.00 °/°	79°1	79°1
90.91	9.09	75	70
78.95	21.05	65	61
74.20	25.80	63,5	63,5
71.43	28.57	65	63,5
67.25	32.75	76	64
53.34	46.66	93	68
44.50	55.50	101	73
34.78	65.22	107,5	79,5
20	80	116	94
0	100	127,5	127,2

La courbe ci-jointe traduit graphiquement ces résultats.

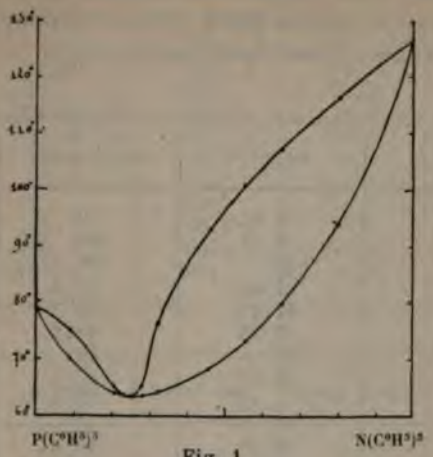


Fig. 1.

Pour avoir des résultats concordants, il est nécessaire, comme dans tous les mélanges contenant de la triphénylamine, d'agiter constamment toute la masse, même quand elle devient pâteuse, afin de combattre la surfusion et remédier à la lenteur de croissance des derniers cristaux mixtes. Il est bon même de vérifier les résultats par l'étude des courbes de réchauffement. On n'observe alors ni arrêt eutectique, ni point de transition; les mélanges laissent déposer des cristaux mixtes dont la composition varie continûment entre les deux constituants purs. La température de cristallisation commençante présente cette particularité de passer par un minimum voisin de 63°,5 pour un mélange contenant environ 25 0/0 de triphénylamine. Ce mélange cristallise à point fixe en donnant des cristaux mixtes ayant sans cesse même composition que la partie restée liquide.

En résumé, la triphénylamine et la triphénylphosphine méritent d'être considérées comme complètement isomorphes, au sens le plus strict du mot.

Triphénylarsine et triphénylstibine. — Ces deux dérivés fournissent des résultats tout à fait comparables aux précédents. Leurs mélanges binaires présentent d'ailleurs des difficultés d'étude analogues; ils donnent par refroidissement une série continue de cristaux mixtes pouvant avoir une composition quelconque; le point de solidification commençante passe par un minimum, naturellement confondu avec la température de solidification finale

correspondante, pour les mélanges contenant environ 30 0/0 de triphénylarsine; cette température minima est voisine de 37,5. Ces résultats sont précisés par le tableau suivant, dont la traduction graphique rappellerait beaucoup la courbe.

$As(C^6H^5)^3$	$Sb(C^6H^5)^3$	Solidif. comm.	Solidif. [illegible]
100 °/₀	0 °/₀	59°	59°
90.91	9.09	58	52,4
80	20	56,5	47
68.97	31.03	54,2	43
58.83	41.17	52	40
47.62	52.38	48,2	38
40	60	42	»
31.03	68.97	37,5	37,5
28.58	71.42	37,5	37,5
20	80	43	38,6
9.09	90.91	46,8	42
0	100	58	47,8

Mélanges contenant la triphénylbismuthine. — La triphénylbismuthine ne présente avec aucun des corps précédents les analogies intimes qui les rapprochaient deux à deux.

Les relations de parfait isomorphisme se ramènent ici à l'isomorphisme. Deux séries de cristaux mixtes se forment, séparées par un eutectique, et l'ensemble de ces cristaux mixtes est coupé par une lacune notable.

Ainsi, certains mélanges de triphénylbismuthine et de triphénylphosphine donnent lieu, à 42°, au dépôt d'un eutectique dont la composition globale correspond sensiblement à 46 0/0 du dérivé phosphoré; il est formé d'un enchevêtrement de cristaux mixtes contenant 34 0/0 et 56 0/0 de ce dernier corps.

Les cristaux de triphénylphosphine ne peuvent donc pas dissoudre plus de 44 0/0 de triphénylbismuthine, et dans ce dernier composé on ne peut dissoudre à l'état de solution solide plus de 34 0/0 du dérivé phosphoré.

Dans les mélanges de triphénylbismuthine et de triphénylarsine on peut rencontrer, à 40°, un eutectique titrant 27.5 0/0 de dérivé bismuthique, et formé de cristaux mixtes contenant respectivement 20 0/0 et 52 0/0 de ce dernier corps. Il existe donc là encore une lacune importante dans la série des cristaux mixtes.

C'est ce qu'indiquent les tableaux ci-joints :

$Bi(C^6H^5)^3$	$P(C^6H^5)^3$	Solidif. comm.	Solidif. finiss.	Palier eutectique (1)
100 %	0 %	76°	76°	
90.91	9.09	70,5	68	
80	20	62	58,5	
71.43	28.57	54,3	49,6	
62.50	37.50	48	41,6	à 41°6 : 0,44
55.56	44.44	42,5	42	à 42 : 1,1
50	50	46	42	à 42 : 0,7
45	55	50,5	42	à 42 : 0,02
40	60	56,2	45,5	
25	75	66,5	56,2	
0	100	79,1	79,1	

$Bi(C^6H^5)^3$	$As(C^6H^5)^3$	Solidif. comm.	Solidif. finiss.	Palier eutectique
100 %	0 %	76°	76°	
60	40	60	47	
50	50	54,5	39,5	à 39°5 : s
42.85	57.15	50,5	39,6	à 39,6 : 0,4
36.84	63.16	47,2	39,5	à 39,5 : 0,7
29.41	70.59	43,3	39,9	à 49,9 : 1,3
20	80	46	40	à 40 : s
14.28	85.72	50,2	47,5	
0	100	59	59	

L'étude de ces divers mélanges ne présente aucune difficulté expérimentale.

Triphénylphosphine et triphénylarsine. — Après avoir retrouvé dans l'étude des organo-métalliques dérivés des éléments trivalents les divers groupements auxquels nous avait conduit l'examen purement chimique des dérivés minéraux, il devient intéressant de chercher à voir si on pourra également mettre en évidence par l'analyse thermique les liens particuliers qui unissent le phosphore et l'arsenic.

L'étude des mélanges de triphénylphosphine et de triphénylarsine montre que ces deux corps sont isodimorphes, mais la lacune que présente la série de leurs cristaux mixtes est faible : il y a presque continuité dans leur composition chimique. C'est

(1) Cette colonne donne, en unités de temps arbitraires, la durée de l'arrêt du refroidissement à la température eutectique, rapportée à un gramme de substance; elle permet de préciser par comparaison avec la colonne du *solidus*, la composition des cristaux mixtes constituant l'eutectique.

par là que se manifeste l'accentuation de leurs analogies réciproques.

Les températures de solidification de ces mélanges sont en effet comprises entre les points de fusion des deux constituants purs. Deux séries de cristaux mixtes peuvent prendre naissance par refroidissement, et les cristaux limites correspondants, contenant respectivement 42 0/0 et 52,5 0/0 de triphénylphosphine, peuvent coexister à 64°,2, en présence d'un liquide dont la composition correspond à 38,5 0/0 de ce dernier corps.

$As(C^6H^5)^3$	$P(C^6H^5)^3$	Solidif. comm.	Solidif. finiss.	Palier de transit.
100 °/°	0 °/°	59°	59°	
90.91	9.09	60,6	59,4	
80	20	62,3	60,4	
71,43	28.57	63,4	62	
66,67	33.33	63,9	62,6	
60,60	39.40	64,5	63,6	à 64° : 1,7
55,56	44.44	66	64,2	à 64,2 : 1,55
51,27	48.73	67,5	64,2	à 64,2 : 0,4
47,62	52.38	68,5	64,2	à 64,2 : »
40	60	70,5	65,9	
25	75	74,4	70,4	
10	90	77,5	75,5	
0	100	79,1	79,1	

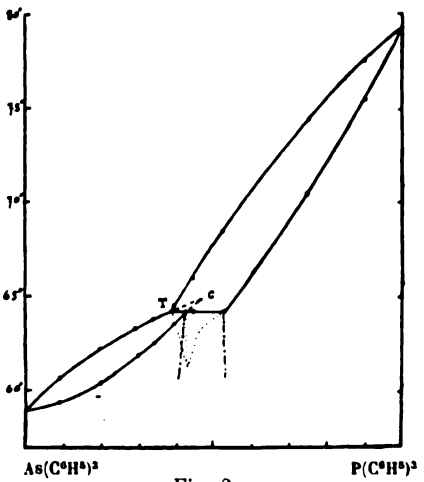


Fig. 2.

Le point de transition correspondant T que possède le diagramme

été déterminé avec précision par l'arrêt du refroidissement à la température correspondante, dont les maxima et minima permettent, comme on le sait, de fixer aussi la composition des cristaux mixtes limités.

Voici d'ailleurs les résultats des mesures et leur traduction graphique (courbe et tableau ci-dessus) (1).

Triphénylamine et triphénylarsine. — On ne trouve plus ici l'accentuation du degré de parenté signalée dans le cas précédent. Les deux dérivés azoté et arsenical présentent des relations d'isodimorphisme, mais avec une large lacune dans l'ensemble de leurs cristaux mixtes.

Du tableau ci-après :

$N(C^6H^5)^3$	$As(C^6H^5)^3$	Solidif. comm.	Solidif. finiss.	Observations
100 %	0 %	127°5	127°2	
85.72	14.28	120	99	
75	25	114	85	
66.67	33.33	109	70	
50	50	96	52	
42.86	57.14	87	43	Palier à 43°, surfusion.
37.50	62.50	78	44	Palier à 44°, surfusion.
31.91	68.09	68	45.5	Paliers nets à 45°.5
23.05	76.95	46	45.5	
18.92	81.08	50	44	Palier à 44°, surfusion.
11.76	88.24	55	47	
0	100	59	59	

Malgré la difficulté d'observer nettement la température de solidification finissante et l'impossibilité de tracer la courbe des paliers eutectiques, on conclut cependant à l'existence d'un eutectique fondant à 45°.5, dont la composition globale correspond à 24 0/0 de triphénylamine, et dont les constituants sont des cristaux mixtes à 15 0/0 et 44 0/0 de ce dernier [illegible] en passant combien peu de triphénylamine peut se dissoudre à l'état solide dans les cristaux de triphénylarsine.

(1) On pourrait remarquer que [illegible] de la triphénylarsine [illegible] [illegible] est 65° et [illegible] [illegible] [illegible]

En résumé, et sans qu'il soit nécessaire d'y insister de nouveau, l'analyse thermique retrouve et complète les renseignements donnés par l'étude chimique de cette série de corps.

(Faculté des Sciences de Lille).

N° 86. — Notes sur les huiles essentielles (1). — IV. Essence de Mespilodaphne pretiosa; par M. Gustave LALOUE.

(7.5.1912)

J'ai eu l'occasion de distiller, il y a quelque temps, les rameaux et le bois d'un arbre appartenant à la famille des Lauracées, connu au Brésil sous le nom de « priprioca femelle ». M. et Mlle Camus (2) avaient bien voulu se charger de l'étude botanique des matériaux mis à ma disposition; ils ont pu établir qu'il s'agissait du *Mespilodaphne pretiosa* Nees, var. γ-*angustifolia*. C'est un bel arbre qui croît au Brésil, dans les provinces de Rio-de-Janeiro et de Minarum, dans les forêts des rives de l'Amazone, ainsi que dans la Guyane, près de l'Orénoque. Il est encore désigné sous les noms de *Pao pretiosa* et de *Casca pretiosa*.

Toutes les parties de la plante sont très odorantes, mais l'écorce semble en être la partie la plus aromatique, en même temps que celle dégageant l'odeur la plus suave. Les feuilles, par le froissement, répandent une odeur très agréable, rappelant à la fois le bois de rose, la cannelle, le girofle et un peu la bergamote.

Le Mespilodaphne pretiosa et l'huile essentielle qu'il renferme n'ont encore été que peu étudiés. Cependant, Buchner (3) et Martius (4) ont donné des indications sur les propriétés et les modes d'emploi des feuilles et de l'écorce; d'après ces auteurs, l'huile essentielle, prise par gouttes ou en teinture, agit comme un excitant énergique analogue à l'essence de cannelle et aussi comme un puissant modificateur des muqueuses. D'autre part, Gildemeister et Hoffmann (5) citent très sommairement la plante; au sujet de l'essence, ils indiquent seulement que la distillation de l'écorce fournit 1,16 0/0 d'huile volatile du poids spécifique de

(1) Pour la 3e note, voy. *Bull. Soc. chim.* (4), t. **11**, p. .

(2) E. G. Camus et A. Camus, *Bull. Scient. et industriel* de la maison Roure-Bertrand fils (3), t. **2**, p. 3.

(3) Buchner, *Répert. Pharm.*, t. **26**, p. 356; 1829.

(4) Martius, *Syst. Mat. végét. Brasil.*, p. 111 et *Fl. Brasil.*, t. **5**, p. 317.

(5) Gildemeister et Hoffmann, *Traité des huiles essentielles*, 1re édit. 1899, p. 475; *Bericht* de Schimmel et Cie, avril 1893, p. 63.

1,118 et possédant l'odeur forte de l'écorce (odeur rappelant la cannelle). Ils ajoutent : « Quoique cette odeur pût faire soupçonner la présence d'aldéhyde cinnamique, celle-ci paraît cependant faire défaut, attendu que le bisulfite de soude n'y détermine la formation d'aucun dérivé cristallin. »

Mlle A. Camus (1) a, la première, entrepris l'étude anatomique du genre *Mespilodaphne*. Cette étude confirme l'opinion basée sur la morphologie externe, de l'attribution du priprioca à la famille des Lauracées. Cette plante présente, en effet, les caractères internes qui, d'après les recherches de M. Em. Perrot (2), paraissent constants dans cette importante famille.

Le priprioca femelle est, comme on va le voir, assez riche en huile essentielle. L'envoi mis à ma disposition comprenait des rameaux et un bois blanc ; ils ont été distillés séparément.

Essence des rameaux.

Les rameaux pesaient 1kg,600. Ils étaient presque secs, mais avaient encore toutes leurs feuilles adhérentes aux tiges. L'essence est rapidement entraînée par le courant de vapeur. L'eau de condensation a été cohobée deux fois. De cette manière, j'ai pu isoler 7gr,9 d'huile essentielle, ce qui correspond à un rendement de 0,5 0/0. Cette essence de rameaux constitue un liquide très mobile, plus léger que l'eau, de couleur légèrement jaunâtre, d'odeur agréable, rappelant l'essence de linaloé ; j'en ai déterminé les caractères, qui sont les suivants :

Poids spécifique à 15°	0,8912
Déviation polarimétrique (l = 100 mm)	+7°20'
Indice de réfraction à 20°	1,469
Indice d'acidité	1,4
Coefficient de saponification	13,3
Ethers, calculés en acétate de linalyle	4,65 %
Coeffic. de saponif. de l'essence acétylée	165,2
Alcools, calculés en linalol	51,8 %

Ce produit est, de plus, soluble en toutes proportions dans l'alcool à 80° et se dissout également dans 1 vol. 1/4 et plus d'alcool à 70°.

(1) A. Camus, *Bull. Scient. et industr.* de la maison Roure-Bertrand fils 3 ; t. 2, p. 8.

(2) Em. Perrot, *Contrib. à l'étude de l'histolog. des Lauracées*, Thèse de l'Ec. de Pharm., Paris, 1891.

La presque totalité de cette essence semble constituée par du linalol.

Essence du bois.

J'ai soumis à la distillation 25 kgr. de bois de priprioca préalablement réduit en copeaux fins. Les eaux de condensation ont été cohobées. L'essence ainsi obtenue est d'ailleurs extrêmement peu soluble dans l'eau : la dernière eau de condensation, épuisée à trois reprises au moyen d'éther de pétrole, n'a abandonné à ce dissolvant qu'une quantité insignifiante de produit, dont je n'ai donc pas eu à tenir compte pour l'établissement du rendement.

L'essence que l'on recueille au cours de cette distillation du bois se sépare en deux parties nettement distinctes : l'une est plus légère que l'eau et j'en ai obtenu 125 gr., l'autre est plus dense que l'eau et j'en ai retiré 48gr,2. En tout, les 25 kgr. de bois ont donc fourni 173gr,2 d'huile essentielle, ce qui représente un rendement de 0,693 0/0.

J'ai déterminé les caractères physiques et chimiques de ces deux fractions, d'abord séparément, puis en mélange proportionnel, de façon à connaître aussi les constantes de l'*essence complète* de bois de priprioca.

Portion légère. — La partie légère de l'essence constitue un liquide faiblement coloré en jaune verdâtre et dont l'odeur rappelle aussi le linaloé ou le bois de rose, avec une pointe d'odeur d'alcool cinnamique. Elle se dissout dans 0vol,5 d'alcool à 80° et dans 1vol,5 d'alcool à 70°; ces solutions restent limpides par addition subséquente d'une plus forte quantité de l'un ou de l'autre de ces alcools.

Voici les autres constantes que j'ai pu fixer :

Poids spécifique à 15°	0,9539
Déviation polarimétrique (l = 100 mm)	+8°48'
Indice de réfraction à 20°	1,501
Indice d'acidité	0,7
Coefficient de saponification	100,8
Ethers, calculés en acétate de linalyle	35,28 °/o
Coeffic. de saponif. de l'essence acétylée	205,1
Alcools, calculés en linalol	66,6 °/o

Portion lourde. — La fraction d'essence qui, grâce à sa densité élevée, s'était rassemblée dans le fond de l'essencier, est de couleur brun très clair ; elle est, de plus, de consistance légèrement huileuse et son odeur rappelle un peu la cannelle et l'alcool

cinnamique, tout en se rapprochant de l'essence de linaloé. Ses caractères sont les suivants :

Densité à 15°.....	1,0551
Déviation polarimétrique (l = 100 mm)....	+ 3°8′
Indice de réfraction à 20°.....	1,545
Indice d'acidité.....	3,5
Coefficient de saponification.....	203,7
Coeffic. de saponif. de l'essence acétylée...	247,8

Cette fraction lourde de l'essence est soluble dans 4 vol. et plus d'alcool à 80°, mais elle est insoluble dans l'alcool à 70°. Elle se dissout facilement dans la potasse alcoolique et cette solution prend une belle coloration jaune d'or.

J'ai recherché si ce produit se prend en masse sous l'action du froid, mais constaté qu'il n'en est rien et qu'il ne se produit même pas le moindre trouble lorsqu'on maintient un certain temps sa température à 15°.

Comme le montre le coefficient de saponification, la fraction lourde de l'essence est principalement constituée par un éther. Exprimé en acétate de linalyle, cet éther serait contenu dans la dite fraction à la dose de 71,29 0/0. J'ai constaté qu'il s'agit non pas uniquement d'un acétate, mais en grande partie d'un *benzoate*, et probablement de benzoate de linalyle ou de géranyle. La lessive alcaline, en effet, décomposée par addition d'acide sulfurique dilué, puis épuisée à l'éther sulfurique, abandonne à ce dernier un acide, cristallisé en aiguilles, fusible à 117°, qui, purifié facilement par sublimation, fondait ensuite à 119-120° et constituait sans doute de l'*acide benzoïque*.

Essence complète. — Les deux portions précédentes ont été réunies en un mélange proportionnel à leurs rendements et j'ai alors déterminé les constantes de cette *essence complète* de bois de *Mespilodaphne pretiosa*. Cette essence est obtenue par le mélange de 72,17 0/0 de partie légère avec 27,83 0/0 de partie lourde; ses propriétés sont :

Poids spécifique à 15°.....	0,9808
Déviation polarimétrique (l = 100 mm)....	+ 7°12′
Indice de réfraction à 20°.....	1,519
Indice d'acidité.....	2,1
Coefficient de saponification.....	128,1
Coeffic. de saponif. de l'essence acétylée ..	219,8

Le mélange est soluble dans 1 vol. et plus d'alcool à 80°, ainsi que dans 5vol,5 et plus d'alcool à 70°.

En résumé, le priprioca ou *Mespilodaphne pretiosa* Nees, qui jusqu'ici était pour ainsi dire inconnu en Europe, renferme, dans toutes ses parties, une huile essentielle susceptible de trouver emploi dans la parfumerie et la savonnerie.

Si son prix de revient le permettait, l'essence extraite des rameaux pourrait notamment, d'après ses qualités organoleptiques, remplacer l'essence de linaloé dans la plupart de ses applications.

L'essence extraite du bois, de composition plus complexe, est voisine de celle des rameaux, quant à l'odeur. Les déterminations rapides que j'ai faites m'ont montré seulement que l'étude approfondie de l'essence du bois promet d'être assez intéressante en raison de la présence, en forte proportion, d'un éther benzoïque. Malheureusement, je n'ai pu, jusqu'ici, me procurer une nouvelle quantité de matière première qui m'aurait permis de poursuivre l'étude des constituants de cette huile volatile.

(Travail fait au Laboratoire de recherches de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse.)

N° 87. — Sur la défloculation de l'amidon; par M. G. MALFITANO et Mlle A. MOSCHKOFF.

(15.4.1912)

I. — *Mode de division.*

Examinons comparativement d'une part, comment un petit cristal de glucose se divise dans l'eau et d'autre part, comment en pareil cas se comporte un grain de fécule. Nous voyons que le cristal se dissout dans le liquide, à savoir, son volume tend à se réduire d'une manière continue, et l'homogénéité du liquide n'est aucunement troublée. La détermination des constantes physiques du liquide contenant du glucose, nous montre que le solide s'est divisé en molécules toutes identiques, dont le nombre et les dimensions ne changent pas suivant le volume et la température. C'est donc là un système qui, étant dilué, satisfait aux conditions d'une *solution parfaite*.

Le grain de fécule se comporte tout autrement; il reste inaltéré à froid, et si l'on chauffe, il se gonfle et puis se fragmente en particules encore visibles qui à leur tour se divisent et ainsi de suite. Ce processus discontinu se poursuit, et l'amidon se désagrège en particules d'autant plus fines que la dilution est plus grande et la température plus élevée.

Pour le glucose, quelle que soit la concentration ou la tempéra-

ture, la limpidité des solutions ne change pas. Par contre les systèmes amidon-eau présentent des aspects fort différents suivant la concentration et la température. Nous indiquerons les principaux :

1° Le système contenant 10 p. d'amidon pour 100 d'eau après chauffage même à 130° est une gelée plus ou moins consistante. Ayant atteint 150°, il est fluide, mais il se prend en masse après refroidissement. 2° Les gelées que l'on obtient en mélangeant à chaud 5 p. d'amidon dans 100 d'eau deviennent déjà fluides à 130° après quelques heures de chauffage, aussitôt et définitivement si elles ont été portées à 150°. 3° En mettant moins de 2 p. d'amidon pour 100 d'eau ce n'est plus des gelées que l'on obtient, mais des liquides troubles. Ceux-ci s'éclaircissent et deviennent opalescents par chauffage prolongé à 120°, plus rapidement à 130°. Il faut chauffer jusqu'à 150°, pour qu'ils deviennent parfaitement limpides.

On passe donc par tous les états intermédiaires, des gelées de moins en moins consistantes, aux empois de moins en moins visqueux et troubles, et puis aux liquides tout à fait limpides et fluides, pareils par leur aspect aux solutions de glucose.

Entre la dissolution de glucose dans l'eau et le mode de division de l'amidon, la différence est tout autre que celle entre corps très soluble et corps peu soluble. Lorsqu'un corps peu soluble est en contact avec l'eau, le volume et la température étant insuffisants il en reste toujours une portion non modifiée. Il n'en est rien avec l'amidon. Celui-ci, quelle que soit la quantité d'eau ou la température, se modifie entièrement.

On fait remarquer habituellement que le glucose forme en se dissolvant des molécules ténues, et l'amidon, au contraire, des particules volumineuses. Ceci n'est pas toujours vrai, d'ailleurs ce ne serait là qu'une distinction de plus ou de moins. Et voici où réside la différence spécifique, essentielle : *Le glucose se divise directement en unités toutes identiques, tandis que l'amidon se divise en particules de dimensions fort variées et facilement variables.*

C'est le fait qui mérite d'attirer le plus notre attention et nous allons en établir mieux la généralité et l'importance.

II. — *Fractionnement.*

Pour mieux comprendre les phénomènes de divisibilité de l'amidon nous devons de préférence examiner les systèmes autant que possible dilués.

Chauffons à 100° de la fécule dans 100 p. d'eau, au moins ; le liquide que nous obtiendrons sera fluide, mais trouble, nous y verrons facilement à l'œil nu des petits grumeaux dispersés dans un liquide opalescent. Après repos ou centrifugation, ces particules seront sédimentées en ordre de grandeur, nous pourrions séparer les couches d'aspect différent, et apprécier au microscope ou à l'ultramicroscope les dimensions des différentes particules que ces fractions contiennent. Mais dans notre cas, à cause probablement de la transparence de ces particules, ces moyens ne sont pas d'un secours très efficace ; et nous aurons recours à d'autres méthodes.

Filtrons des empois très dilués sur papier, nous éliminerons en une première fois les grumeaux visibles à l'œil nu, le filtrat contiendra encore des particules visibles au microscope, qu'un deuxième passage au travers du même filtre fera diminuer et même disparaître. En opérant avec soin, nous pourrons obtenir un liquide à peine opalescent, ne contenant donc que des particules perceptibles seulement à l'ultramicroscope. Il y en aura d'autres encore plus ténues. Filtrons ces liquides au travers des membranes en collodion, dits ultrafiltres, le filtrat sera optiquement vide à l'ultramicroscope, cependant il contient encore de l'amidon, car il bleuit avec l'iode.

Nous avons ainsi tamisé les particules par ordre de grandeur. Celles visibles à l'œil nu, doivent avoir des dimensions de l'ordre de 0.1 mm. Nous pouvons assigner des dimensions variant de 0.01 à 0.001 mm à celles encore visibles au microscope, et que la filtration au papier permet d'éliminer plus ou moins complètement. Celles qui, à l'ultramicroscope, apparaissent comme des points brillants auront des dimensions comprises entre 0.1 à 0.01 μ (0.001 mm). Celles qui ne font que diffuser la lumière sans se résoudre en points distincts doivent être de l'ordre du $\mu\mu$ (0.001μ). Enfin celles ayant traversé l'ultrafiltre et qui ne troublent aucunement l'homogénéité optique du liquide doivent avoir des dimensions inférieures au $\mu\mu$ et se rapprocher ainsi des dimensions des molécules des autres hydrates de carbone cristallisables.

Il est donc avéré que l'amidon s'est divisé en particules de dimensions fort variées. Nous allons donner une idée plus frappante de cette variété très grande en essayant le degré de précision de nos fractionnements.

Il n'est guère possible de dénombrer les particules de chaque grandeur, et nous nous contenterons de peser le résidu de l'évaporation des différentes fractions.

Jetons des empois fluides sur des filtres en papier, et recueillons séparément les portions successives du filtrat, nous doserons leur teneur en matière fixe à 110°. Or nous verrons que celle-ci est très variable et va en diminuant pendant la filtration.

Par exemple, d'un empois de fécule à 1 0/0 chauffé au bain-marie bouillant un quart d'heure, et filtré à la température du laboratoire sur papier (Schleicher et Schüll n° 589) on sépare trois portions successives contenant respectivement : 30, 28, 22 mg 0/0 de résidu.

D'un empois à 0.5 0/0 d'amidon purifié (1), traité dans les mêmes conditions, on obtient 290, 240, 220 mg 0/0.

On a fait remarquer déjà que la filtration d'un empois se ralentit jusqu'à s'arrêter et, avec raison, on attribuait ce fait au colmatage de la paroi filtrante. Ce que nous venons de dire montre qu'il y a plus qu'un ralentissement de débit du filtre. Des quantités de plus en plus grandes d'amidon sont retenues ; ceci ne peut être expliqué que par la grande variété de dimensions des particules. Au début de la filtration les pores du papier, relativement très larges, ne retiennent que les particules les plus volumineuses ; celles-ci obstruent les pores et ne laissent plus passer que les plus ténues, en retenant celles de grandeur moyenne, qui traversaient le filtre avant qu'il ne soit colmaté. Il s'ensuit que la texture de notre filtre change de telle sorte, qu'il retient des particules de plus en plus ténues. Que l'on emploie des papiers de fabrication différente, que l'on conduise différemment la filtration sur le même papier, et le résultat variera comme rapidité et comme teneur des filtrats.

Il ne faut donc pas croire, ainsi qu'on l'affirme, que les empois ne contiennent qu'une matière dissoute, à côté d'une matière à l'état de petit grumeaux. C'est une grande variété de particules de dimensions différentes que les systèmes amidon-eau contiennent toujours, quel que soit leur aspect. Et la variété de ces particules est tellement grande, que nous ne réussirons jamais à les fractionner rigoureusement, c'est-à-dire que nous ne pourrons pas préparer avec l'amidon des systèmes de particules toutes identiques. On comprendra d'autant mieux cette impossibilité lorsque nous aurons montré avec quelle grande facilité ces particules se subdivisent suivant les changements de la concentration et de la température.

(1) *C. R.*, t. **151**, p. 817 ; 1910.

III. — *Influence de la chaleur et de la dilution.*

Si imparfaite soit-elle, cette technique de fractionnement nous permettra de séparer les particules dont les dimensions sont au-dessus d'une grandeur donnée de celles des dimensions moindres. En prenant la moyenne de plusieurs expériences nous pourrons constater le sens des modifications de la divisibilité des systèmes amidon-eau suivant la température, la durée du chauffage et la concentration.

Filtrons sur papier dans des conditions aussi comparables qu'il est possible de les réaliser, des empois à 0,5 0/0 d'amidon purifié, chauffés de plus en plus longtemps au bain-marie bouillant, voici les temps de chauffage et la teneur moyenne des filtrats en mg 0/0 : 0',340 ; 5',340 ; 15',350 ; 30',390 ; 60',420. Procédons de même sur des empois chauffés à des températures croissantes : 75°, 300 ; 85°, 320 ; 95°, 320 ; 105°, 380 ; 115°, 500. Faisons varier seulement le volume d'eau en chauffant uniformément à 100° des systèmes de concentration décroissante. Voici en regard des teneurs des empois mis en filtres, les teneurs moyennes des filtrats en mg 0/0 :

Empois		1000	500	250	100	50
Filtrats	amidon purifié	—	340	190	92	49
	fécule	15	9	6	5	—

La méthode si imparfaite soit-elle, ne peut pas nous induire en erreur. Nous devons donc conclure qu'à mesure que l'on chauffe plus longtemps, ou à une température plus élevée, ou dans un volume plus grand d'eau, le nombre des particules ténues augmente continuellement aux dépens des plus volumineuses.

IV. — *Distinctions essentielles.*

Les phénomènes que nous venons de passer en revue, nous ne les considérons pas comme tout à fait nouveaux, mais nous leur attribuons une importance qui nous paraît avoir été méconnue. Le mode de disgrégation discontinu (quelle que soit l'échelle choisie) de l'amidon, nous l'appellerons : *défloculation*; étant essentiellement distinct de celui de *dissolution*, il constitue le caractère spécifique nécessaire et suffisant, pour une classification naturelle, la même que Graham avait proposée.

L'amidon est un *colloïde*, dirons-nous simplement, parce qu'il se déflocule dans l'eau. Il n'est pas un cristalloïde, parce qu'il ne se

dissout pas, tel un cristal. C'est commettre un illogisme que d'affirmer que les colloïdes se distinguent des cristalloïdes par les dimensions plus grandes de leurs molécules dissoutes, car il n'est aucunement démontré que, par exemple, l'amidon ne puisse se diviser aussi finement qu'un autre hydrate de carbone cristallisé.

La particule d'amidon que nous appelons *micelle*, diffère de ce que nous appelons molécule. Ces deux sortes d'unités matérielles sont en effet le résultat de processus distincts. De plus, la micelle ne peut, étant toujours susceptible de se diviser en d'autres de même composition, être considérée comme l'individu chimique d'une substance, ainsi que pour les cristalloïdes leurs molécules.

Les systèmes amidon-eau seront pour nous, quel que soit leur aspect, toujours des *hydrogels* (1) ou des *hydrosols* et jamais des solutions.

Voici pourquoi : on ne peut constater aucune interruption entre les empois les plus hétérogènes et les liquides les plus limpides, bleuissant encore avec l'iode, tandis que les solutions doivent toujours être homogènes et nettement distinctes de la phase non dissoute. Avec l'amidon il n'est guère possible de préparer des systèmes où toutes les unités de même composition soient pareilles, et ceci est, entre certaines limites il est vrai, réalisable dans le cas de solutions. Autrement dit, les propriétés osmotiques des systèmes amidon-eau ne sont jamais monovariantes en fonction, soit de la température, soit de la dilution.

Nous nous refusons donc à considérer les systèmes amidon-eau comme formant, soit des solutions solides, soit des solutions colloïdales, soit des solutions parfaites. S'il en était ainsi, ce seraient des systèmes fort différents, et l'on ne comprendrait pas la facilité avec laquelle, en passant par tous les états intermédiaires, un de ces systèmes peut se transformer dans l'autre.

C'est en tenant compte du mode de division des corps que nous trouvons leurs propriétés essentielles. Cela nous permettra d'éviter la confusion dans laquelle sont tombés tous les auteurs, lorsqu'ils ont voulu appliquer la notion de solubilité aux colloïdes. Nous aurons aussi évité les distinctions arbitraires que l'on a proposées entre systèmes d'aspect variable, sans indiquer où résidait la différence spécifique entre eux.

(1) Pour nous, un hydrogel n'est qu'un système de micelles assez nombreuses ou assez volumineuses, au point qu'elles se touchent et forment des mailles qui retiennent le liquide. Les mêmes micelles se trouvant dans un volume d'eau plus grand formeraient un hydrosol.

Enfin lorsque nous voudrons considérer les divers états de division de l'amidon comme des corps différents, nous devrons tenir compte des considérations qui précèdent, car elles nous renseignent sur la signification véritable de pareilles différences. Dans un prochain mémoire nous traiterons des différences réelles entre diverses matières amylacées.

N° 88. — Sur la composition des graines de Funtumia elastica, l'arbre à caoutchouc de la côte d'Ivoire ; par M. Alexandre HÉBERT.

(8.5.1912)

I

L'arbre à caoutchouc de la Côte d'ivoire, *Funtumia elastica* Stapf (*Kickxia elastica*, Preuss), constitue un arbre de 25 mètres de hauteur, à tronc de 30 à 40 centimètres de diamètre dont les dix ou quinze derniers mètres près du sol ne portent pas de branches, et dont le latex donne par coagulation un caoutchouc assez estimé et qu'on n'exploite que depuis quelques années. La floraison a lieu toute l'année et la principale période de maturation des fruits va de février à mai. Lorsque le fruit est parvenu à maturité, il s'entr'ouvre tout en restant adhérent à l'arbre et laisse échapper des graines ressemblant à des grains d'avoine très allongés surmontés d'une longue arête de 3 à 5 centimètres de long, plumeuse dans sa partie supérieure et munie de longs poils blancs comme l'aigrette des chardons.

Pour recueillir ces graines, les indigènes montent dans les arbres cueillir les follicules renfermant les graines au moment où elles commencent à jaunir. On les fait ensuite sécher au soleil; au bout de huit à dix jours, elles s'entr'ouvrent d'elles-mêmes quand la graine est parvenue à complète maturité. Si on veut expédier ces graines à distance, il faut les faire sécher complètement, à l'abri du soleil, dans un endroit sec et aéré (1).

Ces graines contiennent une certaine quantité de matière grasse et aucun travail n'a été jusqu'ici, à notre connaissance, publié sur ce sujet. Aussi avons-nous cru intéressant d'étudier à ce point de vue un lot de ces graines de *Funtumia elastica* qui nous a été remis par M. Aug. Chevalier.

1. Ces renseignements sont extraits de l'*Etude sur les Bois de la Côte d'Ivoire*, par M. Aug. Chevalier, Challamel, éditeur.

II

Ces graines, broyées au moulin, renferment encore 6,60 0/0 d'humidité ou de matières volatiles à 110°. La matière grasse a été extraite par épuisement à l'éther et isolée par évaporation de ce dernier solvant qui abandonnait, pour 100 parties de graines traitées, 20 parties d'une huile jaune foncé, limpide, présentant l'odeur habituelle des matières grasses et possédant les constantes suivantes :

Densité à 15°	0,929
Point de solidification	Incongelable, même à — 10°
Indice d'acidité	1,8
— de saponification	167,6
— d'Hehner (acides gras insolubles)	94,0
— de Reichert (acides gras volatils)	12,1
— d'iode (acides gras non saturés)	139,0

Cette huile est remarquable au premier abord par la grande proportion d'acides volatils qu'elle contient et par la richesse de son indice d'iode qui y accuse la présence d'une forte quantité d'acides incomplets.

Cette huile a été saponifiée par la soude alcoolique et a fourni ensuite par acidification 95 0/0 environ d'acides gras totaux, à peine jaunâtres, fusibles à 27°. La séparation des acides gras saturés et incomplets a été effectuée par épuisement des sels de plomb des acides totaux à l'éther, dissolvant seulement les sels acides incomplets. On a trouvé pour 100 parties d'acides totaux : 60 parties d'acides non saturés, liquides, jaunâtres, qui ont été caractérisés comme acide oléique par leur transformation, sous l'action du nitrate acide de mercure, en acide élaïdique, fusible à 44° ;

40 parties d'acides saturés qu'on a obtenus par recristallisation sous forme d'une masse cristalline presque blanche, fusible à 48°.

On a cherché à déterminer la nature de ces acides en les transformant en sels alcalins et en effectuant, sur la solution de ces derniers, des précipitations fractionnées avec l'acétate de magnésium.

On a obtenu ainsi deux fractions, dont les acides, régénérés par traitement des sels de magnésium à l'acide chlorhydrique, fondaient respectivement à 46° et à 54°.

L'analyse de leurs sels de baryum conduisait aux résultats suivants :

	Baryum pour 100			Points de fusion des acides correspondants
	Trouvé	Calculé pour :		
		$(C^{12}H^{23}O^2)^2Ba$ ...	25.60	43°6
1re fraction....	23.18	$(C^{14}H^{27}O^2)^2Ba$ ...	23.18	53,8
		$(C^{16}H^{31}O^2)^2Ba$ ...	21.17	62
2e fraction.....	20.10	$(C^{17}H^{33}O^2)^2Ba$ ...	20.29	60

La 1re fraction semblerait correspondre à de l'acide myristique plus ou moins mélangé d'acide laurique; la 2e fraction renfermerait de l'acide margarique, souillé encore d'acide myristique.

III

Le tourteau restant après extraction de la matière grasse des grains de *Funtumia elastica*, privé d'éther par exposition à l'air et séché à l'étuve, a donné à l'analyse les résultats ci-dessous :

Matières minérales.....	4,10 °/°
— azotées (N = 3,40 °/₀).....	21.25
Sucres réducteurs.....	néant
— non réducteurs.....	1.80
Gommes, Tannins, acides végétaux, etc....	5.93
Cellulose.....	30.96
Vasculose.....	1.76
Amidon.....	néant
Xylane et analogues.....	34.20
Total.....	100.00

Nous avons constaté, en outre, que ce tourteau contenait une très faible quantité d'alcaloïdes, que nous n'avons pu isoler, ni caractériser vu leur trop minime proportion et le trop peu d'importance du lot de graines que nous avions à notre disposition.

Conclusions. — En résumé, le *Funtumia elastica*, en dehors de la production du caoutchouc, présenterait un certain intérêt par ses graines. Malgré la quantité relativement minime (20 0/0) de matières grasses qu'elles renferment, cette matière grasse, qui est constituée surtout par des glycérides des acides oléïque, myristique, margarique et peut-être laurique, se rapproche par ses constantes des huiles siccatives et semi-siccatives et pourrait être employée sans doute aux mêmes usages. Les tourteaux provenant de l'extraction de l'huile pourraient en tous cas servir au moins d'engrais par suite de la proportion importante d'azote qu'ils contiennent.

N° 89. — Sur le dosage de l'iode dans les iodures, et en particulier dans les soudes de varechs; par M. V. AUGER.

[illegible]

Les méthodes exactes proposées pour doser l'iode dans les solu- [illegible]

l'influence de HCl, se décompose lentement et fournit un excédent de Cl qui continue à oxyder la solution même.

Après le virage final, qui se trouve ainsi dépassé, la quantité de bisulfite de retour se trouve ainsi plus forte, et le chiffre en iode est majoré d'autant plus que l'on avait employé une quantité plus forte d'hypochlorite et que ce réactif était plus ancien et par conséquent plus chargé en chlorate. C'est ainsi qu'en opérant avec une soude très sulfureuse, il arrive parfois qu'on trouve un résultat trop fort de 10 0/0 ; si l'on attend quelque peu entre l'instant du virage et l'addition de bisulfite, l'erreur augmente naturellement et peut atteindre 20 0/0 après 5 minutes d'attente ; dans une expérience où j'avais laissé exprès la liqueur oxydée 12 heures avant de la réduire, le chiffre d'iode trouvé était 100 fois plus fort que le chiffre exact ! C'est là qu'il faut chercher l'origine des erreurs, essentiellement variables, qui rendent la méthode incertaine.

J'utilise depuis un an environ, une autre réaction, qui tout en permettant d'opérer aussi rapidement et avec peu de matériel, donne des résultats absolument exacts : c'est celle qui consiste à oxyder l'iodure par $KMnO^4$ et à doser l'iodate formé. La méthode primitive de Péan de Saint-Gilles (*C. R.*, t. **46**, p. **624** ; 1858) a été modifiée par divers analystes (1), et surtout par Gröger (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1894, p. 52). Ce dernier, au lieu de mesurer le permanganate utilisé pour l'oxydation, sépare par filtration la solution oxydée du MnO^2 et dose l'iodate dans la liqueur claire ; récemment Bernier et Péron (*Journ. chim. Pharm.* (7), t. **3**, p. **242**) ont utilisé cette méthode en supprimant l'ennuyeuse filtration du bioxyde par le prélèvement d'une partie aliquote du liquide surnageant le précipité. Ces deux derniers procédés ne permettent cependant pas d'effectuer le dosage proposé, par suite de la présence dans la liqueur des produits d'oxydation du cyanure, entre autres des nitrites.

Le procédé que j'emploie permet d'opérer avec des solutions contenant, outre les chlorures et bromures, des quantités quelconques de sulfures, cyanures, sulfocyanates, sels ammoniacaux ou nitrites.

La solution contenant environ $0^{gr},05$ d'iode est additionnée de 5 cc. de soude à 36 Bé et chauffée au bain-marie ; on y verse peu à peu une solution concentrée de permanganate jusqu'à ce que la nuance de la solution indique un excès de celui-ci ; après 5 mi-

(1) Sonstadt, *Chem. News*, t. **26**, p. 173 ; 1872. — Klemp, *Frésen. Ztschr.*, t. **20**, p. 248 ; 1887. — Reinige, *loc. cit.*, t. **9**, p. 39 ; 1870.

nutes de chauffage la liqueur violacée est diluée à 250 cc. environ, acidulée franchement par l'acide acétique, puis additionnée d'eau oxygénée ordinaire jusqu'à disparition du MnO^2; l'excès de celle-ci est détruit en ajoutant quelques gouttes de permanganate dilué jusqu'à nuance brun-rose et enfin on verse avec précaution de l'eau oxygénée diluée (à 2 vol. environ), jusqu'à disparition exacte de la nuance brune ; on ajoute alors 1 gr. de KI, 5 cc. d'HCl et dose l'iode formé à l'hyposulfite.

En opérant ainsi, j'ai obtenu des résultats parfaits avec des solutions contenant pour $0^{gr},05$ d'iode, 50 fois plus de NO^2Na, CNK, Na^2S, CNOK, NH^4Cl. J'ai remarqué, dans le courant de cette recherche, qu'il était absolument nécessaire d'opérer en présence d'alcali en excès; avec des solutions neutres, les résultats sont toujours trop faibles; voici, à titre d'exemple, quelques résultats obtenus dans le cours de cette étude :

Une solution de KI dont 60 cc. contenaient une quantité d'iode, correspondant à 25 cc. d'hyposulfite, a fourni :

60 cc. méthode au nitrite :	hyposulfite en cc.	26,7	24,65
— distilation avec $FeCl^3$:	—	26,8	24,85
10 cc. oxydation au $KMnO^4$:	—	24,95	25,05

Cette même solution, additionnée d'un mélange à parties égales de KCN, KCNO, Na^2S, dans la proportion de 1 p. KI + 10 p. de chacun de ces produits, a donné :

1° oxydation au $KMnO^4$ sans addition de NaOH :
hyposulfite en cc. 23,2 23,6 23,4

2° oxydation au $KMnO^4$ avec 5 en cc. de NaOH :
hyposulfite en cc. 25,0 24,95

Soudes de varechs : A, échantillon peu sulfuré; B, échantillon très sulfuré.

A. Méthode au nitrite :	hyposulfite en cc		31,5
— $FeCl^3$:	—		31,65
— $KMnO^4$:	—		31,7

Par la méthode à l'hypochlorite, on trouve un résultat correspondant à hyposulfite cc : 32,4.

B. Méthode au $KMnO^4$: hyposulfite 16,1 méthode à l'hypochlorite 19,8.

N° 90. — Nouvelle méthode de dosage de la glycérine dans les vins ; par M. Constantin BEIS.

(22.4.1912)

Parmi les dosages que l'on effectue ordinairement dans l'analyse des vins, celui de la glycérine est assurément le plus difficile, surtout quand il s'agit de vins doux.

La difficulté de ce dosage, ainsi que son importance, a intéressé durant déjà un demi-siècle un très grand nombre de chimistes, dont quelques-uns des plus éminents.

Aussi plusieurs méthodes ont-elles été proposées jusqu'à présent pour la solution de ce problème vraiment difficile. Cependant on peut dire, d'accord avec presque tous les auteurs, qu'il n'y en a pas une qui donne des résultats suffisamment exacts ; tout au moins pour les vins doux. On constate, en effet, souvent dans l'analyse de ces vins que, en répétant maintes fois un dosage de glycérine, on ne trouve pas la plupart du temps des résultats concordants, bien que l'on ait toujours employé la même méthode. Ce désaccord est vraiment curieux, et il serait intéressant d'en élucider les causes.

J'ai donc entrepris ce travail et je me suis proposé, d'autre part, de tâcher d'établir une méthode qui permette de doser la glycérine dans les vins d'une manière plus exacte.

En ce qui concerne les causes d'erreurs des anciennes méthodes, je crois pouvoir indiquer comme principale la suivante :

Dans tous les procédés les plus en usage actuellement, relativement au susdit dosage, on recommande d'ajouter au vin de la chaux ou de la baryte pour insolubiliser les acides et les sucres ; mais on ne précise pas, ou presque pas, en quelle quantité il faut employer ces oxydes. Or, c'est ici un point très important.

En effet, si l'on emploie trop peu d'oxyde alcalino-terreux, on obtient une glycérine chargée de sucres ou d'autres impuretés. Si, au contraire, l'oxyde alcalino-terreux est en excès, il peut s'unir à la glycérine et en retenir une partie qui dépend des quantités respectives de ces substances, de la quantité d'eau, de la température et de la présence d'alcool ou d'autres substances analogues.

J'ai fait, à ce sujet, un très grand nombre d'expériences à blanc, en employant comme dissolvant : l'alcool, l'éther acétique et l'acétone.

Dans les expériences relatives à l'acétone, je dissolvais d'abord

la glycérine (0gr,100-0gr,500) dans un poids d'eau à peu près cinq fois plus grand que la somme glycérine plus $Ba(OH)^2$ et j'additionnais les liquides à froid de la quantité voulue de $Ba(OH)^2$ en poudre. La baryte était, bien entendu, d'un titre connu. Quand la poudre cristalline de $Ba(OH)^2$ était bien délitée, ce qui exigeait environ un quart d'heure, je mélangeais l'ensemble avec du sable de silice pur et je procédais à l'extraction de la glycérine par l'acétone.

Dans ce but, je chauffais quatre fois le susdit mélange au bain-marie, avec de l'acétone, sans atteindre pourtant l'ébullition de ce liquide. Les quantités d'acétone employées étaient approximativement, pour la première fois de 25 cc., et pour les autres de 20 cc. Ici, je dois noter que la première addition d'acétone doit être faite tout à fait graduellement et en agitant constamment pour éviter la formation d'une solution colloïdale de baryte, qui filtre très difficilement.

Les filtrats étaient évaporés dans des vases à évaporation de solutions de glycérine, les résidus séchés pendant deux heures à 65° et pesés avec les précautions ordinaires. Les résultats de nombreuses expériences effectuées comme il a été décrit, ont démontré que l'excès de $Ba(OH)^2$ ne doit pas dépasser 0gr,050 et même 0gr,030, s'il s'agit de petite quantité de glycérine.

Quand on emploie comme dissolvant l'alcool, les autres conditions de l'expérience étant les mêmes, on peut employer jusqu'à 0gr,500 de $Ba(OH)^2$ sans que la perte de glycérine soit considérable. Cependant ces pertes peuvent devenir très grandes si l'on diminue par évaporation la quantité d'eau; en outre, l'emploi de l'alcool comme dissolvant donne des solutions tenant en suspension beaucoup de baryte et filtrant difficilement.

Quant à l'éther acétique, il donne dans les mêmes conditions, presque la totalité de la glycérine; les pertes ne sont que de 5 à 10 milligr., c'est-à-dire du même ordre que celles observées dans les extractions de glycérine faites en l'absence complète de $Ba(OH)^2$. Ces pertes sont dues certainement à l'évaporation, étant donné que la glycérine anhydre présente une volatilité sensible, même à 60°. Cependant si, à chaud, l'éther acétique extrait la totalité de la glycérine de ce mélange avec du $Ba(OH)^2$ il n'en est pas de même à froid; et ceci s'explique en admettant que la combinaison de la glycérine avec les oxydes alcalino-terreux provoque facilement à chaud une sorte de saponification de l'éther acétique. En tout cas, cette propriété ne rend pas préférable pour les dosages de la glycérine l'emploi de l'éther acétique, parce que la même

saponification, ainsi que je l'ai constaté par expérience, est également provoquée par les combinaisons des oxydes alcalino-terreux avec les sucres. Par conséquent, la glycérine d'un vin doux extraite par le susdit solvant employé à chaud serait trop impure.

Si l'on emploie l'éther acétique à froid, la susdite saponification ne paraît pas être considérable, mais alors, ainsi qu'il arrive pour l'alcool et l'acétone, on constate des déficits dans l'extraction de la glycérine. Cette extraction est d'ailleurs gênée davantage par le fait qu'à froid la glycérine se dissout difficilement dans l'éther acétique.

Il résulte donc de ce qui précède que la quantité d'oxyde de baryum à employer dans un dosage de glycérine joue un rôle très important. Ceci explique en grande partie les désaccords souvent observés dans les résultats de ces dosages, non seulement quand ceux-ci ont été fournis par des méthodes différentes, mais encore quand la méthode suivie a été la même. J'ai remarqué, en effet, que si l'on emploie juste ce qu'il faut de chaux ou de baryte, toutes les méthodes actuellement en usage peuvent donner des résultats plus ou moins concordants. Il faut donc savoir quelle est la quantité nécessaire d'oxyde alcalino-terreux et quelles sont, pour ainsi dire, les marges qu'elle comporte.

Pour déterminer, autant que possible, cette quantité, j'ai fait beaucoup d'expériences sur des moûts provenant des divers cépages grecs. Evidemment, il eût été préférable de travailler sur des vins synthétiques contenant une quantité connue de glycérine. Mais la préparation de vins synthétiques n'est guère possible, étant donné que nous ne connaissons pas la composition complète des vins naturels. J'étais donc obligé de m'adresser aux moûts parce qu'ils sont des matières se rapprochant beaucoup de vins doux, au point de vue des substances qu'on doit insolubiliser par un oxyde alcalino-terreux.

Voici la marche que j'ai suivie dans ces expériences : 50 cc. de moût à 5 B° ou 25 cc. de moût à 10 B°, étaient neutralisés par la baryte et concentrés au bain-marie à consistance de sirop très épais. J'ajoutais alors du sable de silice pour bien diviser la masse et je chauffais pendant quelques minutes au bain-marie avec 50 cc. d'acétone redistillée, en agitant bien l'ensemble. La solution acétonique était filtrée froide pour que les sucres dissous à chaud se précipitassent dans la capsule et ne gênassent pas la filtration en se déposant sur le filtre. Cette opération était répétée trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le filtrat possédât un volume de 200 à 250 cc. Alors ce filtrat était évaporé et le résidu, après avoir été séché pen-

dant deux heures à 65°, était pesé avec toutes les précautions convenables. Son poids n'a jamais dépassé 0gr,500 pour 100 cc de solution acétonique.

J'ai fait la saccharimétrie de plusieurs de ces résidus, ou bien directement, ou bien, s'ils ne dépassaient pas 0gr,5, en les dissolvant dans une solution de sucre intervert, de titre connu et faisant le dosage du sucre par la liqueur de Fehling, suivant les indications de Saxlet. J'ai constaté que le sucre dosé de cette façon forme les 80 0/0 à 90 0/0 du résidu total.

Plusieurs oxydes ont été essayés pour l'insolubilisation de ces résidus. Ceux qui présentent le plus d'action sont l'hydrate de chaux et l'hydrate de baryte. En dissolvant le résidu dans cinq fois son poids d'eau et ajoutant de la Ba HO² en poudre, en quantité égale à celle du sucre et même aux 4/5 de celle-ci, si les résidus dépassent les 0gr,300 on obtient en extrayant par 50 cc d'acétone 0gr,010 à 0gr,015 de matières solubles, ce qui est pratiquement tolérable pour les dosages de glycérine. Si l'on mélange avec 0gr,100 à 0gr,500 d'un des susdits résidus 0gr,100 à 0gr,500 de glycérine, qu'on additionne le mélange de l'eau et de la baryte nécessaires, on peut extraire par l'acétone (50 cc à 60 cc) la glycérine ajoutée à 0gr,005 près. La glycérine extraite de cette façon est volatile par un chauffage de plusieurs heures à 90° en laissant les résidus de 0gr,005 à 0gr,010, c'est à peu près le poids des matières contenues en solution dans 50 cc d'acétone, lorsqu'on extrait par ce liquide les mélanges cités ci-dessus des extraits acétoniques des moûts avec de la baryte hydratée.

J'ai constaté, d'autre part, que les susdites matières solubles en petite quantité dans l'acétone ne retiennent pas de glycérine en quantité notable lorsqu'elles ont été chauffées avec elle pendant plusieurs heures à 90°. On peut donc conclure de ce fait, presque avec certitude, que la glycérine ajoutée dans un moût peut être extraite de la façon décrite ci-dessus avec une approximation en ce qui concerne son poids et sa pureté bien suffisante.

J'ai dit que pour insolubiliser les extraits acétoniques des moûts il suffit d'employer de la baryte hydratée, en quantité égale aux 4/5 du poids de sucres contenus dans ces extraits.

Pour les vins doux, qui sont des matières présentant beaucoup d'analogie avec les moûts, les mêmes considérations peuvent être appliquées. Les résultats de mes expériences ont, d'ailleurs, confirmé cette analogie.

Pour les vins secs, j'ai eu des indications sur la quantité d'oxyde alcalino-terreux par une méthode, pour ainsi dire indirecte. Des

extraits acétoniques du même vin, préparés comme il a été décrit, ont été additionnés de $Ba(OH)^2$ en employant des quantités de cet oxyde alcalino-terreux comprises entre celle égale au poids du sucre et celle dépassant ce poids de 0gr,100. Pour les quantités égales au sucre, l'oxyde alcalino-terreux insolubilisait à peu près le double et même davantage de son poids d'extrait ; tandis que les excès ajoutés ne retenaient que les poids correspondants de glycérine. Par exemple, un excès de baryte hydratée égal à 0gr,050 n'insolubilisait que 0gr,010 à 0gr,015 d'extrait, ce qui correspond aux quantités de glycérine retenues ordinairement par cette quantité d'oxyde. On peut en conclure avec beaucoup de probabilité d'être dans le vrai, que la quantité de $Ba(HO)^2$ est égale, ou de quelques milligrammes supérieure à celle du sucre de l'extrait.

D'ailleurs la glycérine, ainsi obtenue par un chauffage de plusieurs heures, est volatile entre 80° à 90° à quelques milligrammes près. C'est une indication qu'elle est presque pure.

Evidemment, ces expériences faites avec des vins grecs doivent être répétées avec des vins d'autres pays ; mais il n'y a guère de chances que ceux-ci donnent des résultats différents.

En me basant donc sur les expériences décrites précédemment, j'ai établi une nouvelle méthode de dosage de glycérine dans les vins.

Dans la méthode que je vais indiquer, j'espère que, les inconvénients relatifs à l'emploi des oxydes alcalino-terreux étant évités, celle-ci donne des résultats plus exacts.

On met dans une capsule de porcelaine 100 cc. de vin à analyser ; pour les vins doux on en prend 50 cc., ou bien, si le vin marque plus de 5 Beaumé, seulement 25 cc. On neutralise avec de la baryte hydratée, puis on concentre, à une température ne dépassant pas 70°, jusqu'à consistance sirupeuse. Alors on incorpore du sable, afin de bien diviser le sirop formé et l'on procède à une première extraction de la glycérine, en employant dans ce but l'acétone.

J'ai donné la préférence à ce solvant parce qu'il dissout assez bien la glycérine (environ 5 0/0 à la température ordinaire) et très difficilement les sucres et autres substances contenues dans le vin neutralisé par la baryte. Cette propriété de l'acétone est très avantageuse, parce qu'elle nous permet d'obtenir par une première extraction la glycérine mélangée avec une quantité de sucres relativement petite, même quand il s'agit de vin très riche en sucres. Et il est bien plus facile de ne pas commettre d'erreurs, au point de vue de la quantité d'oxyde alcalino-terreux, quand il s'agit de 0gr,500 au plus et non de 10 gr. de sucres.

On fait l'extraction en chauffant au bain-marie à plusieurs reprises le contenu de la capsule avec de l'acétone pure, sans toutefois atteindre l'ébullition de ce liquide. Ce premier chauffage est fait avec une quantité d'acétone telle que le peu d'eau resté dans le résidu ne puisse pas abaisser le titre de l'acétone en dessous de 95 0/0 ; tandis que les chauffages suivants sont faits avec une quantité moindre (40-50 cc.) de ce solvant.

Bien entendu, il faut aider l'extraction par une agitation ou plutôt un malaxage fréquent, et cela d'autant plus que le vin contient plus de sucres.

Après chaque chauffage on laisse la solution refroidir et l'on filtre ; ceci est répété jusqu'à ce que l'on obtienne 200 cc. de filtrat. On en prend alors deux parties aliquotes qu'on évapore sans faire bouillir. Dans l'un des résidus on dose le sucre par la liqueur de Fehling, comme j'ai mentionné précédemment. Quant à l'autre, il est dissous dans cinq fois son poids d'eau et la solution est additionnée de $Ba(HO)^2$ en poudre. La quantité de $Ba(HO)^2$ doit être supérieure de quelques milligrammes à celle du sucre, si ce dernier ne dépasse pas $0^{gr},050$, et égale, si le sucre est entre $0^{gr},050$ et $0^{gr},300$. Pour des quantités de sucre comprises entre $0^{gr},300$ et $0^{gr},500$ on peut employer des quantités de $Ba(HO)^2$, comprises entre des quantités de $0^{gr},250$-$0^{gr},400$, c'est-à-dire environ les 4/5 du poids du sucre.

On laisse la baryte en contact avec la solution du résidu, jusqu'à ce qu'elle soit bien délitée et, après, on additionne le mélange de sable siliceux pour faciliter l'extraction par l'acétone. Cette extraction est faite en chauffant à 50° sur le bain-marie et à 3 ou 4 reprises le contenu de la capsule avec le susdit solvant ; on en emploie, pour la première fois environ 40 cc., et pour les autres 25 cc. On filtre chaque fois et le filtrat total est évaporé à 50°, dans un vase à évaporation de solutions de glycérine ; le résidu est séché à l'étuve pendant une heure à 60° et pesé avec les précautions ordinaires.

La glycérine ainsi obtenue est volatile après plusieurs heures de chauffage à 90° en laissant un résidu de $0^{gr},005$-$0^{gr},010$. Ces quelques milligrammes d'impuretés compensent à peu près les pertes par évaporation, etc.

La méthode que je viens d'indiquer, appliquée à un très grand nombre de vins et de mélanges synthétiques, m'a donné des résultats satisfaisants.

18 mars 1912.

(Athènes, Laboratoire de Chimie de la Société Hellérique de Vins et Spiritueux).

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Action de l'eau oxygénée sur les composés oxygénés de l'iode ; V. AUGER (*C. R.*, t. **153**, p. 1005 ; 11.1911). — Les periodates alcalins neutres IO^4M sont réduits en iodates par H^2O^2. Le periodate basique de Na est réduit très lentement en iodate par H^2O^2 ; la proportion de O dégagée est supérieure à la quantité théorique par suite de la catalyse de H^2O^2 par NaOH formée ; le periodate dipotassique est déc. plus rapidement. L'action de H^2O^2 sur la sol. de IO^4H dépend de la concentration de la sol. ; il se produit une réduction plus ou moins complète, avec mise en liberté de I qui est oxydé en IO^3H par un excès de H^2O^2. La déc. de IO^3Na par H^2O^2, d'abord très lente, s'accélère par suite de l'action catalytique de NaI formé. La sol. aq. de IO^3H d'une concentration inférieure à 0,6 0/0 finit par être à peu près totalement déc. par H^2O^2 avec séparation de I ; si la concentration est supérieure à 0,8 0/0, la liqueur reste incolore, l'oxydation de I en IO^3H devenant plus rapide que la déc. de ce dernier. P. CARRÉ.

Méthode pour séparer les phosphomolybdates des silicomolybdates ; P. MÉLIKOFF (*C. R.*, t. **153**, p. 1478; 12.1911). — Les phosphomolybdates peuvent être séparés des silicomolybdates en profitant de ce que les premiers sont environ 7 fois plus solubles que les seconds dans une sol. aq. de H^2O^2. P. CARRÉ.

Poids moléculaire de la chaux, poids atomique du calcium ; O. DE CONINCK (*C. R.*, t. **153**, p. 1479 ; 12.1911). — La déc. du formiate de Ca par la chaleur conduit à 56,02 pour CaO et 40,02 pour Ca. P. CARRÉ.

Solubilité de l'oxyde uraneux dans quelques acides ; A. RAYNAUD (*C. R.*, t. **153**, p. 1480-1482; 12.1911). — UO^2, préparé par calcination de l'oxalate, se dissout, à 17°, dans 3100 p. HCl conc., 4650 p. HBr à 51° B°, 2200 p. SO^4H^2 conc., 29,6 p. d'eau régale (1 vol. NO^3H + 4 vol. HCl) et 12000 p. d'ac. acétique cristallisable. P. CARRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 10 MAI 1912.

Présidence de M. HANRIOT, *président.*

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

Les comptes de l'exercice 1911 sont approuvés.

L'Assemblée ratifie les nominations de M. de Laire comme vice-président pour un an et de M. Fourneau comme membre du Conseil pour deux ans, ainsi que celle de M. Graebe comme membre d'honneur.

SÉANCE ORDINAIRE.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. René SORNET, 22, rue Euryale-Dehaynin, à Paris.

Sont nommés membres non-résidants :

M. G. CARPENTIER, Pharmacien de 1re classe, chef de laboratoire de Chimie à l'hôpital Saint-Antoine, 13, avenue des Pilliers, à La Varenne-Saint-Hilaire (Seine).

M. J. R. HURFORD, 111, Osmun Place, Ithaca, N. Y., U. S. A.

M. le Dr ALVARO BASTO, Professeur de Chimie à l'Université, Directeur du Laboratoire de Chimie, membre de l'Institut de Coïmbre, à Coïmbre, Portugal.

Est nommé membre perpétuel :

M. P. NOTTIN, Ingénieur agronome, licencié ès sciences physiques, 32, rue Lacépède, à Paris, présenté par MM. MUNTZ et LINDET.

Est présenté comme membre résidant :

M. Jean le Roy, 16, rue Eugène-Carrière, Paris, présenté par MM. Lucien Bernard et A. Hébert.

Est présenté comme membre non-résidant :

M. Darrigade, pharmacien à Biarritz, présenté par MM. Béhal et Sommelet.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Eaux douces et eaux minérales, de M. F. Diénert.

Principes théoriques et pratiques de l'Analyse minérale, de M. G. Chesneau.

L'*Annuaire* de l'Association amicale des anciens élèves de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles.

Studien über Planzenkolloïde, de M. Max Samec.

La Revue générale de Chimie pure et appliquée, de Jaubert.

La Société a reçu un certain nombre d'exemplaires du Compte-rendu des Réunions du Conseil de l'Association internationale des Sociétés chimiques qui ont eu lieu à Paris en avril 1911 et à Berlin en avril 1912.

MM. Lumière et Bonnet ont déposé un pli cacheté (n° 125) à la date du 6 mai 1912.

MM. Brissemoret et Fraquet ont déposé un pli cacheté (n° 126) à la date du 10 mai 1912.

Analyse immédiate du jaune d'œuf : non-existence des lécithines.

M. N. A. Barbieri continue l'exposé de ses recherches.

Fraction A. Le CS^2 est distillé, le résidu liquide est dissous complètement dans l'éther. Dans cette solution, on ajoute un excès d'alcool fort qui provoque un abondant précipité (85 0/0 du résidu liquide de la fraction A). Ce précipité, lavé à l'alcool jusqu'à complète élimination du Ph, dissous dans l'éther, forme la solution éthérée (α) non phosphatée.

Les solutions alcooliques sont réunies, l'alcool est distillé au 1/10, l'huile (Ph = 0) qui se dépose est séparée et ajoutée à la solution (α). On évapore l'alcool restant et le résidu dissous dans l'éther forme la solution éthérée (β) phosphatée.

La solution (α) par refroidissements répétés au-dessous de 0° se divise en huile (C, 76.55 ; H, 11.65 ; O, 11,80) et tristéarine

(C, 76.20; H, 12.20; O, 11.60) qu'on sépare par filtration. L'huile d'œuf est azotée (N, 0.70 0 0).

Elle perd la totalité de N lorsqu'elle est soumise pendant 5 h. au B.-M. à l'hydrolyse sulfurique H^2SO^4 = 10 0 0). Il n'y a pas formation de la moindre trace de glycérine.

La solution phosphatée (2) par refroidissements répétés au-dessous de 0° abandonne un corps blanc fusible à 180° qu'on sépare par filtration (15 gr. pour 1000 jaunes d'œufs). C'est l'ovine C, 64.80; H, 11.30; N, 3.66; Ph, 1.35; S, 0.10; O, 18.49).

La solution éthérée (3) privée d'ovine est additionnée d'acétone. Il se forme un abondant précipité visqueux, dit mélange lécithinique. L'acétone est distillée, le résidu est repris par l'alcool bouillant qui, par refroidissement, cède la totalité de la cholestérine (50 gr. pour 1000 jaunes d'œufs).

Cette ovocholestérine fond à 145° et donne à l'analyse : C, 83.41; H, 11.84; O, 4.72.

Après avoir éliminé toute la cholestérine, il reste une huile très colorée en jaune, dite mélange lypochromique.

A propos de la communication de M. Barbieri, M. Blanchetière fait remarquer que, lors du séjour des jaunes d'œufs pendant 3 mois au contact de CS^2, il a pu se produire une autolyse des substances physiologiques. Il se propose de discuter les résultats de M. Barbieri et de démontrer que ces résultats sont dus à un défaut de technique.

Sur l'aluminium « activé ».

M. Kohn-Abrest rappelle les différents travaux qu'il a publiés sur ce sujet. Il a étudié quantitativement l'action exercée par des traces de mercure sur les lames d'aluminium. Cette étude l'a conduit à des règles qui ne varient pas notablement avec la proportion plus ou moins minime de fer et de silicium, d'azote, que les échantillons d'aluminium renferment toujours. Une lame d'aluminium très pur mise en contact pendant six minutes avec du sublimé à 1/10000 (1 dix-millième) ne subit dans l'eau, même au bout de six jours, qu'une perte de poids insignifiante.

M. Kohn-Abrest fait quelques observations au sujet des analyses des échantillons d'alumine dont les résultats dépendent des méthodes suivies.

Il a étudié avec M. Riviera Maltes l'action du mercure sur l'aluminium renfermant des proportions variables de cuivre. Cette action fut d'ailleurs signalée par M. Trillat, président du Congrès

de l'Association des chimistes et M. Kohn-Abrest en 1911. M. Kohn-Abrest et Riviera ont constaté que des échantillons renfermant 4.5 0/00 de cuivre, restaient inactivés dans les conditions où les lames d'aluminium s'attaquaient. Ils pensent que des proportions moindres de cuivre qu'ils cherchent précisément à déterminer depuis plusieurs mois, suffisent pour rendre l'aluminium inactivable.

Poursuivant l'étude des hydrates qui se forment lors de l'attaque de l'aluminium activé *par l'eau*, M. Kohn-Abrest a constaté avec M. Bouligaud que la formation de l'*oxyde noir d'aluminium* était indépendante de l'usure des lames et, dans certaines limites, de la dilution du bain mercuriel servant à l'activation. Cet oxyde se décolore lentement dans l'eau, et presque instantanément à l'ébullition, sa décoloration s'effectue avec un dégagement d'hydrogène minime ; séché dans le vide, il devient gris perle, ne s'oxyde pas à l'air sec à froid ; calciné à haute température, il blanchit complètement. Une lame d'or mise en contact dans l'eau avec l'oxyde noir récemment formé ne se ternit pas, etc. M. Kohn Abrest pense que cette coloration noire passagère du premier hydrate obtenu est due principalement aux impuretés du mélange, surtout l'azoture d'aluminium et le fer. En étudiant la composition des hydrates, M. Kohn-Abrest a constaté que ces hydrates plus ou moins foncés étaient des mélanges non définis, encore moins que ceux qui ont été signalés par M. Roger Jordan qui a oxydé à l'*air* de l'amalgame d'aluminium, aucune formule ne peut leur être assignée étant données les proportions d'eau qu'ils contiennent à 100°. Il reviendra d'ailleurs très prochainement sur ces faits qu'il a étudiés avec M. Bouligaud.

L'étude des propriétés de l'aluminium activé est intéressante au point de vue théorique aussi bien qu'à celui de ses applications pratiques dont, depuis plusieurs années, l'auteur a pu indiquer un certain nombre : *analyse chimique*, *épuration d'eaux résiduaires*, *action sur les tannins*, etc. Il poursuit différentes recherches, avec plusieurs collaborateurs, sur d'autres applications, notamment en toxicologie : *recherche de l'arsenic*, etc., purification des extraits alcooliques, et son action sur les alcaloïdes. Les résultats de ces recherches seront publiés prochainement.

Sur la séparation du fer et du titane.

M. Bourion a réalisé la séparation du fer et du titane dans des mélanges synthétiques en toutes proportions, d'oxyde ferrique et d'acide titanique.

En faisant agir le mélange de gaz chlorhydrique et de protochlorure de soufre entraîné en petites quantités, si le courant gazeux est suffisamment lent, l'oxyde ferrique est quantitativement volatilisé à l'état de perchlorure $FeCl^3$ et le fer ainsi séparé de l'acide titanique inaltéré.

Friedel et Guérin avaient utilisé dans le même but le mélange de gaz chlorhydrique et de chlore : la nouvelle méthode est plus simple, et permet d'opérer à plus basse température.

Cette méthode s'applique également à l'analyse des fers titanés.

Sur le dosage de l'iode.

M. Auger fait la critique de la méthode appliquée en France pour le dosage de l'iode dans les soudes de varechs ; il propose une modification du procédé de Péan de Saint-Gilles et de Gröger permettant, par le dosage de l'iodate formé, une évaluation très exacte de la teneur en iode de ces produits, tout en opérant avec rapidité.

Sels de l'uranium trivalent.

M. Auger fait part des premiers résultats qu'il a obtenus en étudiant divers sels de l'urane trivalent. Il a constaté que la solution chlorhydrique rose de UCl^3, mise en présence d'un sel de zinc et de solutions salines réduisant la concentration des ions H, provoque la précipitation du zinc sous forme de miroir métallique, ou de poudre grise. Ces solutions de UCl^3 additionnées de sulfates alcalins donnent naissance à des sels très peu solubles, complexes probablement, et dont il poursuit l'étude : il a obtenu ainsi 2 sels de K cristallisés : $(SO^5)^3UK^3$ et $(SO^4)^4UK^5$. Il a préparé de même les sels de NH^4.Rb.Cs.Na, non encore analysés.

Nouvelles classes de composés oxyluminescents.

M. Delépine en considérant, d'une part, que le groupe S:C peut conférer l'oxyluminescence, c'est-à-dire la propriété de luire spontanément dans l'obscurité et, d'autre part, que le soufre est un élément essentiellement autocombustible, a pensé qu'une double liaison sulfurée doit, à la rigueur suffire, sans être nécessairement supportée par le carbone. Il en apporte la preuve dans l'existence de l'oxyluminescence chez des composés sulfurés contenant S:P au lieu de S:C= comme, par exemple, $S{:}PCl^3, SP(OCH^3)^3$.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 26 AVRIL 1912

Présidence de M. MOREL.

MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont étudié dans quelles limites précises les alcalis caustiques carbonatés et leurs succédanés désorganisent la gélatine dans des conditions variables de concentration, de temps et de température, afin de déterminer quelles sont les substances alcalines qui, exerçant l'action désorganisante la plus faible, conviennent le mieux pour la préparation des révélateurs.

Ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° Les alcalis caustiques, potasse, soude et lithine en solution aqueuse même très diluée, désorganisent complètement la gélatine et produisent sa dissolution totale après un temps d'autant plus court que la concentration est plus grande et la température plus élevée. Les trois alcalis conduisent à des résultats sensiblement identiques si leurs poids relatifs correspondent à leurs poids moléculaires.

Toutefois, les solutions très concentrées (environ 100 0/0) ne produisent pas la dissolution, mais seulement la désorganisation de la gélatine en petits fragments qui restent en suspension dans la solution.

2° Les solutions aqueuses d'ammoniaque, concentrées ou diluées, ne désorganisent pas la gélatine à froid par contact même prolongé. Il y a seulement gonflement et dilatation surtout en solution diluée.

A chaud, la gélatine fond dans les solutions ammoniacales à une température voisine de celle qui correspond à la fusion dans l'eau seule.

3° Les carbonates alcalins et le phosphate tribasique de soude, employés en solution diluée ou concentrée à froid, n'attaquent pas la gélatine quelle que soit la durée du contact avec les solutions alcalines.

A chaud, les carbonates alcalins et le phosphate tribasique de soude empêchent la dissolution de la gélatine dans l'eau. Leur action est d'autant plus efficace que les solutions alcalines sont plus concentrées. Avec des solutions de concentration convenable,

la gélatine résiste sans fondre et sans se désorganiser à la température de 100°.

On peut donc, sans crainte d'altération de la gélatine des clichés, utiliser pour la préparation des révélateurs les carbonates alcalins et l'ammoniaque, tandis qu'on devra restreindre l'emploi des alcalis caustiques et leur substituer le phosphate tribasique de soude.

MM. Lumière et Seyewetz ont recherché les moyens de déshydratation les plus rapides de la gélatine imbibée d'eau, afin de réaliser le séchage d'un prototype dans le minimum de temps possible, sans avoir les inconvénients que présente l'emploi de l'alcool ou de l'acétone. Ils ont reconnu que l'on peut employer dans ce but, en solution concentrée, certains sels très solubles dans l'eau, n'exerçant aucune action désorganisante sur la gélatine.

Les chlorures, bromures, iodures, nitrates et chlorates, parmi lesquels il y a des sels très solubles dans l'eau, ne peuvent être employés, car ils désorganisent tous la gélatine.

Par contre, certains sulfates (parmi lesquels le sulfate d'alumine agit le mieux), le sulfite et l'hyposulfite de soude, le carbonate de soude et le carbonate de potasse, employés en solution saturée à froid, sont aptes à produire la déshydration de la gélatine plus ou moins rapidement.

C'est la solution saturée de *carbonate de potasse* (90 gr. dans 100 parties d'eau) qui leur a donné les meilleurs résultats pour le séchage rapide des clichés sans produire, même par contact prolongé, la moindre altération de la gélatine.

Le phototype imprégné est plongé pendant trois à quatre minutes dans la solution de carbonate de potasse, puis essoré entre des buvards. On termine le séchage en frottant la couche gélatinée avec un linge sans crainte de la rayer, car elle est devenue très résistante.

Le carbonate de potasse donne non seulement une déshydratation rapide, mais ne produit pas, comme les autres sels déshydratants, des efflorescences et des taches blanchâtres ; le cliché reste transparent.

MM. Lumière et Seyewetz ont trouvé qu'une plaque de 18 centimètre sur 18 centimètres, soumise à ce mode de dessiccation, retient en moyenne 0,035 de carbonate de potasse et 0,025 d'humidité. Ces quantités sont négligeables dans la pratique et permettent d'utiliser le phototype comme s'il était parfaitement sec. L'emploi du carbonate de potasse présente des avantages marqués

sur celui de l'alcool et de l'acétone, qui étaient les seules substances utilisées jusqu'ici pour sécher rapidement les phototypes.

MM. Meunier et Seyewetz, après avoir étudié dans des communications antérieures la formation du cuir par des procédés d'ordre purement chimique (tannage à la quinone, tannage au moyen des halogènes), ont cherché à provoquer le phénomène de tannage par l'intervention de méthodes d'ordre purement physique et, en particulier, par la déshydratation.

Ils ont utilisé, dans ce but, les propriétés déshydratantes des solutions salines concentrées. Il résulte de leurs essais que les solutions saturées de carbonate de potasse donnent d'excellents résultats.

L'emploi du carbonate de potasse leur a permis d'obtenir des cuirs blancs, souples, à fibres parfaitement isolées. Malheureusement, ces cuirs ne présentent qu'une faible résistance à l'action de l'eau.

Néanmoins, cette propriété est intéressante au point de vue technique en tant que tannage préliminaire, ainsi qu'au point de vue de la conservation de la peau.

MM. Meunier et Seyewetz ont enfin montré comment les phénomènes de déshydratation se manifestaient dans les méthodes de tannage usuellement employées.

MM. A. Morel et F. Sarvonat communiquent les résultats de leurs recherches sur la précision introduite dans les dosages de l'acide oxalique dans le sang ou les organes par les perfectionnements qu'ils ont apportés à la technique des diverses opérations. Les procédés classiques de Salkowski, de Barth et Autenrieth, d'Albahary sont passibles de critiques importantes, et les auteurs ont cru intéressant d'essayer d'éliminer les différentes causes d'erreurs, que leurs essais comparatifs avaient mises en évidence. Les modifications qu'ils ont apportées sont les suivantes :

1° *Extraction du sein des cellules et des matières protéiques insolubles, suivie de la séparation des matières protéiques solubles et de certains de leurs dérivés.*

Les méthodes antérieures effectuent ces opérations préliminaires, soit en épuisant par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, puis en concentrant la liqueur et en s'efforçant d'extraire l'acide oxalique par des agitations répétées avec le mélange d'alcool et d'éther d'après la technique de Salkowski, qui perd ainsi une proportion considérable d'acide oxalique, incomplètement extrait par l'alcool et l'éther ; soit en chauffant la masse avec du carbonate de

soude et déféquant par addition de noir animal et par la formation d'un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, d'après la méthode d'Albahary, dans laquelle une quantité importante d'acide oxalique échappe au dosage, étant entraînée par les agents de défécation; les auteurs effectuent simplement et sûrement l'extraction en épuisant les échantillons par l'eau additionnée de 1 0/0 d'acide sulfurique, puis la défécation en ajoutant au liquide aqueux du réactif phosphotungstique à 10 0/0.

2° *Précipitation de l'oxalate de chaux.* — Cette opération, qu'il est indispensable d'effectuer pour séparer l'acide oxalique de ses uréides, est effectuée dans toutes les techniques; les auteurs la réalisent de la façon suivante. Le liquide déféqué est débarrassé de l'excès d'acide phosphotungstique par une addition ménagée d'ammoniaque ajoutée de façon à laisser la réaction très légèrement acide, suivie d'une centrifugation pour éliminer le phosphotungstate d'ammoniaque insoluble; le liquide ainsi obtenu est additionné d'ammoniaque, de chlorure de calcium et d'acide acétique, le précipité calcique séparé par centrifugation est réuni dans le fond d'un petit tube à centrifuger.

3° *Dosage de l'acide oxalique dans le précipité calcique.* — Jusqu'ici, on a dosé la chaux dans ce précipité, qui n'est jamais pur, ou bien on a dosé le pouvoir réducteur sur le permanganate et, dans ce cas, les impuretés organiques peuvent être mises en cause, les auteurs ont recours à une réaction spécifique de l'acide oxalique : la décomposition sous l'influence de la chaleur et de l'acide sulfurique en oxyde de carbone et anhydride carbonique, suivant l'équation : $C^2O^4H^2 = CO^2 + CO + H^2O$. Ils dosent l'oxyde de carbone formé en entraînant les gaz dans un appareil analogue à celui qui a servi à Armand Gautier pour doser l'oxyde de carbone dans l'air normal. Les essais qu'ils ont effectués leur ont montré qu'on peut dégager l'oxyde de carbone de l'acide oxalique molécule à molécule rigoureusement, et le titrer pondéralement en faisant passer sur de l'anhydride iodique les gaz qui proviennent de la décomposition de l'oxalate de chaux, et en recueillant sur du cuivre réduit l'iode qui se libère au cours de ce passage. Ils ont pu vérifier que les erreurs ne dépassent pas 1 ou 2 milligrammes pour une quantité d'acide oxalique anhydre de 90 milligrammes.

TECHNIQUE.

La technique suivie par MM. A. Morel et F. Sarvonat est la suivante :

Les organes broyés sont additionnés de dix fois leur poids d'eau

distillée renfermant 1 0/0 d'acide sulfurique; après deux heures de contact on sépare à l'essoreuse la partie liquide; le gâteau est épuisé à deux reprises avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; le sang est laqué par addition de 10 volumes d'eau distillée et le liquide est acidulé par l'acide sulfurique jusqu'à une teneur de 1 0/0.

Les liquides aqueux ainsi obtenus sont additionnés, jusqu'à cessation de précipité, du réactif suivant :

Acide phosphotungstique.....	100 grammes
Acide sulfurique à 66°.....	70 —
Eau distillée quantité suffisante.....	pour un litre

La quantité de réactif à ajouter est d'environ deux fois le poids d'échantillon.

Le précipité obtenu est séparé par essorage et lavé soigneusement à l'eau additionnée de 1/10e de son volume de réactif phosphotungstique.

Le liquide clair séparé de ce précipité est additionné d'ammoniaque jusqu'à réaction neutre, puis ramené à réaction très légèrement acide par addition d'acide sulfurique dilué et le précipité de phosphotungstate d'ammoniaque en est séparé par centrifugation. Le liquide ainsi obtenu est concentré au bain-marie à 50 centimètres cubes, puis alcalinisé par l'ammoniaque et additionné de solution de chlorure de calcium et d'un excès d'acide acétique.

Après vingt-quatre heures d'attente, le précipité calcique est séparé par centrifugation et réuni dans le fond d'un tube à centrifuger de 1 centimètre de diamètre. Le fond du tube détaché avec un trait de diamant est placé avec le précipité qu'il contient dans la courbure d'un tube en U, de 1cm,5 à 2 centimètres de diamètre, dont une extrémité est étirée en pointe, courbée horizontalement et reliée avec l'appareil destiné à l'analyse des gaz.

Celui-ci se compose d'un barboteur à lessive de potasse, d'une colonne de perles de verre imprégnées de lessive de potasse, de 40 centimètres de long, puis d'un barboteur à acide sulfurique concentré et d'un tube à chlorure de calcium, d'un tube en U renfermant de l'anhydride iodique séché et purifié par traversée d'un courant d'air sec et pur à 200°, lequel tube à anhydride iodique est relié par un rodage à l'émeri à un tube de verre renfermant de la poudre de cuivre réduit, pur et sec, enfin d'un aspirateur amenant une dépression de 30 à 40 centimètres d'eau avant lequel sont intercalés un barboteur à lessive de potasse et un tube desséchant.

Pour mettre cet appareil en fonction, on place dans le tube en U le précipité d'oxalate de chaux; on y ajoute assez d'acide sulfurique concentré pour qu'il baigne complètement le précipité et l'on ferme l'extrémité libre du tube en U avec un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre auquel s'adapte un tube de caoutchouc muni d'une pince en relation avec un appareil de purification d'air. La pince étant termée, et l'ensemble des tubes à anhydride iodique et à cuivre étant chauffé à 120° dans une étuve, on chauffe le tube en U au bain d'huile à 150° pendant une heure, puis à 200° pendant une demi-heure, en ayant eu soin au préalable de peser le tube à cuivre, puis après s'être assuré de l'étanchéité de l'appareil d'analyse de gaz décrit, d'établir une légère dépression à l'aide de l'aspirateur. Après cette chauffe, on balaye par un courant d'air purifié tout l'ensemble du tube en U et de l'appareil d'analyse pendant quatre heures, puis on sépare le tube à cuivre, on le laisse refroidir et on le pèse. Le gain de poids de ce tube multiplié par 1,77 indique le poids d'acide oxalique $C^2O^4H^2$.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE.

Première expérience. — On met directement dans le tube en U 90 milligrammes de $C^2O^4H^2$; on trouve en iode fixé par le cuivre $0^{gr},0499$, ce qui correspond à 88 milligrammes, 4 de $C^2O^4H^2$. L'erreur est de $1^{mgr},6$.

Deuxième expérience. — On place dans 100 centimètres cubes d'eau 90 milligrammes de $C^2O^4H^2$; on ajoute les proportions indiquées de tous les réactifs et l'on décompose l'oxalate de chaux formé; on trouve en iode fixé sur le cuivre $0^{gr},0404$, ce qui correspond à $87^{mgr},5$ de $C^2O^4H^2$.

L'erreur est de $2^{mgr},5$.

Troisième expérience. — On place dans 25 centimètres cubes de sang de cheval 90 milligrammes de $C^2O^4H^2$; on effectue toutes les manipulations indiquées: on trouve en iode fixé sur le cuivre $0^{gr},0473$, ce qui correspond à $83^{mgr},7$ de $C^2O^4H^2$.

L'erreur est de $6^{mgr},3$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 91. — Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (16e note); par M. Paul PASCAL.

(15.5.1912).

Dérivés acétyléniques.

Les lois d'additivité énoncées jusqu'ici pour le calcul des susceptibilités moléculaires sont sensiblement indépendantes, dans les composés à multiples liaisons éthyléniques, de la position relative de ces particularités de structure.

On connaît cependant les résultats intéressants qu'a permis de découvrir la notion de *conjugaison*, introduite dans l'étude réfractométrique des composés organiques non saturés, et qui ont entraîné le développement des idées nouvelles de Thiele sur la valence. Qu'il nous suffise de rappeler que, par leur voisinage, deux couples d'atomes doublement liés entre eux, comme :

$$>C=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=C< \quad \text{ou} \quad >C=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$$

provoquent en général par cette *conjugaison* une exaltation très marquée du pouvoir réfringent moléculaire. On constate le même effet quand voisinent une liaison éthylénique et un noyau benzénique.

Depuis longtemps, j'espérais découvrir un phénomène analogue dans l'étude magnétochimique des composés organiques; les corps acétyléniques, seuls jusqu'ici, ont fourni quelques exemples nets de l'influence de la *conjugaison*.

Avant de passer à l'examen des faits, je voudrais remercier tout particulièrement MM. Moureu, Dupont et Viguier qui ont bien voulu me confier pour cette étude bon nombre de corps de cette intéressante famille. Sans eux, mes déterminations, portant sur un nombre restreint de types, n'auraient pu acquérir la généralité relative que je vais maintenant détailler.

Tout d'abord, comme les autres liaisons multiples, la liaison acétylénique déprime le diamagnétisme; elle le fait cependant de façon beaucoup moins nette que la liaison éthylénique.

Ainsi, tandis que cette dernière introduit dans le calcul des susceptibilités moléculaires le module de correction :

$$\lambda = +57.10^{-7}$$

le rôle de la triple liaison se borne, dans les acétyléniques gras disubstitués, à l'introduction du terme correctif :

$$\lambda = +8.10^{-7}$$

On voit donc qu'à défaut de renseignements d'ordre chimique, il serait impossible de confondre, après analyse magnétique, un dérivé acétylénique avec son isomère diéthylénique.

Les résultats précédents étaient à prévoir.

L'étude des liaisons multiples entre carbone et azote nous avait déjà montré que le maximum de leur effet était présenté par la double liaison $>C=N-$ des oximes, des azométhines, etc. Dans les nitriles, la triple liaison joue en effet un rôle magnétique assez effacé ; et, dans les carbylamines, la liaison multiple passe presque inaperçue.

Voici, pour achever de préciser, les modules de correction λ correspondants :

Liaison	$10^7.\lambda$
$C=N-$	85
$C\equiv N$	8
$C\underline{\equiv}N-$	0

D'ailleurs, on sait aussi que l'exaltation du pouvoir rotatoire, ou du pouvoir absorbant dans l'ultra-violet, provoquée par les liaisons multiples, est en général plus forte quand celle-ci est une liaison éthylénique.

Mais ici, dans la détermination des propriétés magnétiques, nous voyons intervenir pour la première fois l'influence de la *conjugaison*, en particulier dans la série des dérivés du phénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-H$. Le voisinage d'un noyau et d'une triple liaison provoque un relèvement du diamagnétisme ; de même, dans les nitriles acétyléniques $H-C\equiv C-C\equiv Az$, la conjugaison des deux triples liaisons.

Il est à remarquer d'ailleurs, qu'au contraire des propriétés réfractométriques, les qualités diamagnétiques de ces composés sont affectées d'une façon très régulière par cette nouvelle singularité de structure. Pour tenir compte de la conjugaison d'un noyau benzénique et d'une liaison acétylénique, il suffit en effet

d'introduire, dans le calcul des susceptibilités, le module :

$$\lambda = -16.10^{-7}$$

en sorte qu'au total, la liaison acétylénique, au lieu de déprimer le diamagnétisme, le rélève dans ces corps de la quantité :

$$-(16-8)10.^{-7} = -8.10^{-7}$$

Dérivés oxygénés

Les dérivés acétyléniques oxygénés subissent l'influence de la conjugaison de la triple liaison quand ils contiennent un groupement *carbonyle*.

Nous savions déjà que le rapprochement d'une double liaison et d'une fonction oxygénée provoquait un relèvement du diamagnétisme, d'autant plus marqué que la liaison multiple était plus voisine (1) du groupement oxygéné.

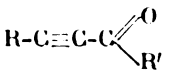
Cette propriété se retrouve dans les alcools, les éthers-oxydes et les acétals acétyléniques; mais le phénomène inverse se produit dans les acides, les éthers-sels et les amides, pour lesquels les groupements -C≡C- et =C=O sont en conjugaison. Ces perturbations de l'additivité des propriétés diamagnétiques ne sont d'ailleurs sensibles que si la triple liaison est au voisinage immédiat du groupement fonctionnel oxygéné. Dans ce cas, le relèvement normal du diamagnétisme moléculaire des alcools, éthers oxydes et acétals est comparable à celui que donnait une liaison éthylénique, soit :

$$\lambda = -12,5.10^{-7}$$

la dépréciation anormale correspondante dans les acides et leurs dérivés étant :

$$\lambda = +11.10^{-7}$$

Il est remarquable que dans les composés du type :



la conjugaison des liaisons multiples donne lieu à une perturbation magnétique exactement opposée à celle qui résulte de la conjugaison de la fonction acétylénique et de la structure nucléaire. A ce point de vue, l'analyse magnétochimique se sépare très nettement de l'analyse réfractométrique, comme elle le faisait déjà en

(1) Au point de vue stéréochimique.

mettent en opposition formelle la structure nucléaire et la structure éthylénique.

Dans les composés oxygénés acétyléniques, la triple liaison joue encore un rôle très remarquable.

Si la chaîne carbonée est ramifiée ou arylée, la répercussion des particularités de structure sur les propriétés magnétiques de l'oxygène ne se fait pas sentir à travers la triple liaison. De même que les noyaux aromatiques établissent l'indépendance magnétique la plus parfaite entre les diverses branches latérales de la molécule, de même la liaison acétylénique *fait écran* entre les deux radicaux qu'elle relie.

Si, comme il est vraisemblable, cette répercussion de la constitution sur l'oxygène dépend de la distance qui sépare les fonctions oxygénées des particularités de structure correspondantes, on peut dire encore que la liaison acétylénique empêche l'incurvation de la chaîne carbonée, qui rapprocherait dans un composé saturé ou éthylénique les portions de cette chaîne capables d'agir l'une sur l'autre.

La liaison acétylénique jouerait ainsi le rôle d'une véritable ankylose de la chaîne carbonée, conformément aux représentations stéréochimiques de cette fonction; d'un autre côté, d'ailleurs, de nombreux faits chimiques viennent renforcer cette présomption.

On connaît en particulier l'impossibilité actuelle de faire la synthèse de chaînes fermées acétyléniques, comme aussi l'impossibilité de lactoniser les acides-alcools acétyléniques, ou de passer de la pinacone acétylénique à son éther oxyde interne ou à la pinacoline acétylénique. Ces faits qui résultent des travaux de MM. Lespreau, Viguier et Dupont éclairent les deux points de vue où nous nous sommes placés pour présenter l'influence magnétique de la triple liaison.

Il nous suffira alors d'ajouter que l'étude de deux acétyléniques vrais : l'heptine-1 et le phénylacétylène, nous a montré l'existence dans ces deux corps d'un relèvement léger du diamagnétisme, dont la valeur moyenne est : -12.10^{-7}, et qui est dû probablement à la fonction acide de la molécule, comme nous l'avons montré déjà depuis longtemps.

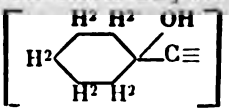
Nous pourrons donc dire que si on fait abstraction de quelques anomalies légères auxquelles n'avait pas préparé l'étude des composés éthyléniques, l'analyse magnétique de la série acétylénique présente une régularité satisfaisante et une simplicité analogue à celle des autres séries.

On pourra ainsi, avec une erreur pratiquement négligeable,

calculer les susceptibilités moléculaires en utilisant les modules de correction suivants :

une triple liaison	$+ 8.10^{-7}$
conjugaison avec un noyau	$- 16.10^{-7}$
groupement oxydique en α	$- 12,5.10^{-7}$
groupement carbonyle en α	$+ 11.10^{-7}$
hydrogène acide	$- 12.10^{-7}$
la triple liaison *forme écran* pour les influences stériques.	

L'utilisation de ces nombres est justifiée par le tableau suivant (1) :

	$-10^7 S_M$	Calculé
(M) (P) Heptine-1 $CH^3(CH^2)^4$-C≡CH	808	807,5
(P) Heptine-2 $CH^3(CH^2)^3$-C≡C-CH^3	795	795,5
(M) (P) Phénylacétylène C^6H^5-C≡CH	715	718
(P) Iodophénylacétylène C^6H^5-C≡Cl	1146	1140,5
(P) Tolane C^6H^5-C≡C-C^6H^5	1237	1234
(P) Diphényldiacétylène C^6H^5-C≡C-C≡C-C^6H^5	1347	1351
(M) Nitrite phénylpropiolique C^6H^5-C≡C-CN	782	788
(D) Diéthanal-acétylène $(CH^3$-CHOH-C≡$)^2$	785	790,5
(D) Pinacone acétylénique $[(CH^3)^2$-COH-C≡$]^2$	1072	1066
(D) Sa bromhydrine $[(CH^3)^2$CBr-C≡$]^2$	1412	1411,5
(D) Diisovaléral acétylène $[(CH^3)^2$CH-CHOH-C≡$]^2$	1309	1311,5
(D) Dicyclohexanol-acétylène 	1578	1575,5
(V) Acétal tétrolique CH^3-C≡CH$(OC^2H^5)^2$	1018	1015
(M) Diacétal $(C^2H^5O)^2$CH-C≡C-CH$(OC^2H^6)^2$	1602	1605
(M) Amylpropiolate d'éthyle C^5H^{11}-C≡C$CO^2C^2H^6$	1173	1177
(M) Hexylpropialate d'éthyle C^6H^{13}-C≡C.$CO^2C^5H^5$	1299	1300,5
(M) — de propyle C^6H^{13}-C≡C$CO^2C^3H^7$	1425	1421
(M) Phénylpropiolate de méthyle C^6H^5-≡C-CO^2-CH^3	956	959
(M) (P) — d'éthyle C^2H^5-C≡C-$CO^2C^2H^5$	1085	1087,5
(P) Nitrophénylpropiolate $C^6H^4(NO^2)$(C≡C.$CO^2C^2H^5$)	1146	1151
(M) Acétylphénylacétylène C^6H^5-C≡C-CO-CH^2	869	853
(M) Propionylphénylacétylène C^6H^5-C≡C-COC^2H^5	990	986,5
(M) Butyrylphénylacétylène C^6H^5-C≡C-CO.C^3H^7	1109	1110
(M) Valéryphénylacétylène C^6H^5-C≡C-CO-C^4H^9	1239	1243,5
(M) Caproyphénylacétylène C^6H^5-C≡C-CO-C^5H^{11}	1356	1357
(M) Hexylpropiolamide C^6H^{13}-C≡C-CO-NH^2	1080	1070
(M) Phénylpropiolamide C^6H^5-C≡C-CO-NH^2	867	862

(Faculté des Sciences de Lille.

(1) Les corps marqués (M), (D), (V) m'ont été respectivement prêtés par MM. Moureu, Dupont et Viguier. Ceux marqués (P) ont été préparés par moi-même.

N° 92. — Contribution à l'étude du nickel en tant que catalyseur; par MM. J. B. SENDERENS et J. ABOULENC.

(25.5.1912).

I. Réduction des oxydes de nickel

La réduction des oxydes de nickel par l'hydrogène est devenue une opération assez fréquente depuis que l'on connaît le rôle de ce métal comme agent catalyseur. L'activité du nickel dépend, pour beaucoup, de la manière dont il a été réduit de son oxyde, et c'est ce qui nous a amenés à reprendre l'étude de cette réduction sur laquelle les auteurs donnaient des résultats peu concordants.

D'après Moissan (1), le protoxyde de nickel, en poudre, maintenu dans un courant d'hydrogène, à 230-240°, noircit en se réduisant, et on obtient un métal pyrophorique à la température ordinaire. Selon Müller (2), le protoxyde de nickel porté à 210-214°, dans un courant d'hydrogène, perd, rapidement d'abord, puis lentement, 11,1 à 14,1 0/0 d'oxygène. Il semble se transformer en Ni^2O dont la formation exigerait le départ de 10,67 0/0 d'oxygène. A 270°, il passe à l'état métallique.

Pour les hydrogénations catalytiques, l'oxyde de nickel anhydre ou hydraté, qui recouvrait de la ponce, était réduit à 270-280° (Brunel), à 280° (Leroux), à 255-260° (Godchot), à 245-250° (Darzens), etc.

Dans nos expériences, l'oxyde de nickel était étalé dans un tube de verre, fermé, à l'une de ses extrémités, par un bouchon percé de deux trous dont l'un donnait accès à l'hydrogène, et l'autre, à la tige d'un thermomètre qui avait son réservoir noyé dans l'oxyde. A l'autre extrémité, un tube à dégagement aboutissait à une éprouvette graduée destinée à recueillir l'eau de la réaction et d'où l'excès d'hydrogène se rendait sous une éprouvette reposant sur l'eau. La quantité de NiO employée dans chaque expérience était de 50 gr., soit 2/3 de molécule, qui par réduction totale devaient donner 12 cc. d'eau. La mesure de cette eau, dans l'éprouvette graduée, permettait de suivre la marche de la réduction.

Nous avons opéré avec les échantillons suivants :

Oxydes de nickel anhydres (*a*) et (*b*) obtenus par calcination ;

(1) Moissan, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. 21, p. 239 ; 1880.
(2) Muller, *An. Ph. chem. Pogg.*, t. 136, p. 51 ; 1869.

Hydrates de nickel (*c*) et (*d*) ;
Nickel pyrophorique oxydé.

Oxydes de nickel anhydres (a) *et* (b).

L'oxyde (*a*), d'un gris noirâtre, est devenu vert un peu au-dessus de 200° par le passage de H^2 ; mais la réduction de cet oxyde vert n'a guère commencé qu'au voisinage de 300°, et elle était encore très lente à 330°. Elle s'est opérée avec une bonne vitesse vers 380° et s'est ensuite ralentie progressivement jusqu'à ce qu'on a eu recueilli les 2/3 environ de l'eau théorique, exactement 7^{cc},5. La réduction paraissait alors arrêtée, et pour la continuer et arriver aux 12 cc. d'eau correspondant aux 50 gr. de NiO, il a fallu élever la température vers 420°. Le nickel ainsi réduit est pyrophorique ; il convient très bien pour l'hydrogénation de CO, CO^2, de la benzine, du toluène, mais il hydrogène assez mal le phénol et ses homologues.

L'oxyde (*b*) s'est montré d'une réduction plus difficile. Il faut élever la température à 420° pour recueillir les 2/3 de l'eau théorique, et au rouge, pour arriver à une réduction totale. Porté à cette dernière température, le nickel est inactif, même vis-à-vis de CO dont l'hydrogénation est si facile. Il était pourtant pyrophorique. Par ailleurs nous avons rencontré des nickels qui ne possédaient pas ou qui avaient perdu cette propriété, tout en restant de bons hydrogénants, ce qui montre que l'activité du nickel comme catalyseur n'est pas essentiellement liée à son pouvoir pyrophorique. En ne dépassant pas, dans la réduction de l'oxyde (*b*), la température de 420°, il reste, comme il a été dit, 1/3 environ de NiO mêlé au nickel réduit. Ce mélange est pyrophorique en même temps qu'actif; il détermine très facilement la transformation du gaz à l'eau en méthane.

Hydrates de nickel (c) *et* (d).

En introduisant un hydrate de nickel (*c*), préparé au laboratoire, dans le tube même où devait se faire sa réduction, nous avons constaté que la déshydratation s'opérait avec une extrême lenteur au voisinage de 200° ; que dès la température de 230°, elle était accompagnée de la réduction de l'oxyde ; et qu'enfin l'une et l'autre étaient encore assez lentes à 270°.

Dans une autre expérience, nous avons réduit le même hydrate après l'avoir préalablement dépouillé de son eau par un chauffage

modéré dans une capsule. La réduction présente sensiblement les mêmes variations de températures que dans le cas précédent : elle paraît commencer vers 230°, et s'opère très lentement jusqu'à 270° où l'on constate une production d'eau assez régulière, qui s'arrête au bout de 6 heures, et correspond à un peu plus du tiers de celle que devrait fournir la réduction totale de l'oxyde. En élevant la température à 300° on a recueilli les 2/3 de cette eau, et enfin le dernier tiers à 320°, au bout de plusieurs heures.

Un autre hydrate de nickel, fourni par une maison de produits chimiques, a été plus difficile à réduire, car il n'a donné les quantités d'eau précédentes qu'à des températures supérieures de 20 à 30° à celles que l'on vient d'indiquer. Le nickel réduit, provenant de ce dernier hydrate, s'est montré un catalyseur à peu près aussi bon que le premier pour hydrogéner le phénol et ses homologues, vis-à-vis desquels les nickels issus des oxydes anhydres n'avaient, comme il a été dit, qu'une médiocre activité.

Nickels pyrophoriques oxydés.

Cette oxydation peut se faire, soit en laissant le nickel pyrophorique, étalé dans un vase plat, s'oxyder de lui-même ; soit en le chauffant dans une capsule. Dans le premier cas, l'oxydation atteint des limites assez variables ; elle est complète dans le second.

Les oxydes ainsi obtenus commencent à se réduire à une température notablement plus basse que ceux dont dérive le nickel pyrophorique. L'oxyde, par exemple, qui résulte de la simple exposition à l'air du nickel pyrophorique provenant de l'hydrate (*c*) a été réduit par l'hydrogène à 210°, en donnant le tiers environ de l'eau théorique ; puis, la température a dû être portée progressivement à un degré très voisin de celui qu'exige cet hydrate (*c*) pour que sa réduction soit complète.

L'oxyde obtenu par la calcination modérée, au contact de l'air, de ce même nickel pyrophorique, s'est hydrogéné assez rapidement à 250° pour donner la moitié de l'eau théorique ; après quoi, pour achever la réduction, il a fallu élever la température, comme précédemment.

On a vu que l'oxyde anhydre (*a*), ne commençait à se réduire que vers 300°, et que la réduction, encore très lente à 330°, ne se faisait normalement qu'à 380-420°. Le métal pyrophorique qui en résulte, chauffé au contact de l'air, fournit un oxyde dont le tiers est réduit assez rapidement à 280° et la moitié à 320°.

L'activité catalytique des nickels, réduits de ces oxydes, est pour le moins égale, sinon supérieure à celle des nickels provenant de la réduction des hydrates ou des oxydes primitifs. De là une application importante dans nos opérations de catalyse. Lorsqu'en effet, après un temps plus ou moins long, l'activité du nickel commence à fléchir, il suffit de l'oxyder dans l'appareil lui-même, et de réduire ensuite l'oxyde, pour avoir un catalyseur complètement régénéré.

Cette régénération ne se fait pas pour des nickels rendus inactifs par une calcination à haute température, mais elle réussit très bien dans le cas suivant.

II. Passivité du nickel en tant que catalyseur.

Lorsqu'on se sert, durant quelques jours seulement, du nickel réduit de son hydrate, pour hydrogéner le phénol, et qu'on l'applique ensuite à l'hydrogénation des crésols, on obtient facilement les méthylcyclohexanols. Mais si l'hydrogénation du phénol se poursuit près d'un mois, on constate que le nickel, bien que ne donnant vis-à-vis du phénol aucun signe de fléchissement, devient impropre, ou peu s'en faut, à hydrogéner les crésols. En revenant au phénol, ce même nickel retrouve toute son activité qui disparaît de nouveau avec les crésols, vis-à-vis desquels le phénol semble l'avoir rendu passif.

La première idée qui se présente pour expliquer ces faits, c'est que le phénol serait plus facile à hydrogéner que les crésols en présence du nickel divisé, de telle sorte que lorsque ce catalyseur se trouve affaibli et ne provoque plus qu'une hydrogénation très incomplète des crésols, celle du phénol continue à être totale. Mais outre que cela n'est pas démontré, il resterait à expliquer comment le nickel en question, qui durant deux mois avait conservé intacte son activité hydrogénante vis-à-vis des crésols, l'avait perdue, par rapport à ces mêmes crésols, après un mois de passage des vapeurs de phénol. Ceci d'ailleurs n'est pas un cas isolé. Après une double série d'hydrogénations du phénol qui avaient duré, l'une 3 semaines, et l'autre près d'un mois, nous avions constaté que le nickel, qui se montrait pour le phénol tout aussi actif que le premier jour, hydrogénait au contraire péniblement les crésols et d'une façon très incomplète. De même le nickel qui avait servi assez peu de temps pour l'hydrogénation du xylénol ne manifestait qu'une faible activité pour hydrogéner les crésols. Ces faits sont à rapprocher de ceux qu'avait observés

Bouveault avec le cuivre, lequel, après avoir *déshydrogéné* certains alcools, se montrait complètement inactif par rapport à d'autres (1). On serait dès lors tenté d'attribuer cette inégalité d'action à une modification moléculaire qu'éprouverait le catalyseur par le passage de certaines vapeurs, avec lesquelles il formerait des combinaisons temporaires qui le rendraient ensuite impropre à former, avec des vapeurs différentes, ce même genre de combinaisons.

Quoi qu'il en soit, il nous a été facile de restituer à ce nickel passif toutes ses propriétés réductrices ; il a suffi de l'oxyder au contact de l'air, pour que l'oxyde, réduit ensuite par l'hydrogène, ait fourni un catalyseur hydrogénant doué, vis-à-vis des crésols, de la plus grande activité.

III. Conclusions

Il résulte des faits qui viennent d'être exposés, qu'on ne saurait assigner une température déterminée à la réduction de l'oxyde de nickel, cette température variant considérablement selon les différents échantillons d'oxyde employés.

On a vu par ailleurs que, pour chacun de ces échantillons, il y a un très grand écart de température entre le commencement et la fin de la réduction.

Pour les oxydes anhydres, qui s'obtiennent par calcination, ces variations de température pourraient s'expliquer par des différences dans la calcination qui, selon qu'elle a été plus ou moins énergique, rendrait plus ou moins difficile la réduction des oxydes ou de certaines de leurs parties. Cette explication ne peut évidemment s'étendre aux hydrates de nickel, et il semblerait, dès lors, que pour ces derniers, la réduction les ramène à une série de sous-oxydes de plus en plus difficiles à réduire. Müller avait cru pouvoir y reconnaître la formation de Ni^2O, qui aurait coïncidé avec un arrêt sensible dans la marche de la réduction. Mais c'était plutôt un cas fortuit, que nous avons rencontré nous-mêmes, soit dans la réduction de certains oxydes de nickel, soit dans l'oxydation spontanée de certains nickels pyrophoriques, et qui s'est trouvé contredit par d'autres expériences, où le composé obtenu ne correspondait nullement à Ni^2O.

Ce qui paraît démontré, c'est que dans la réduction des oxydes

(1) Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 3, p. 122 ; 1908.

anhydres et même des hydrates de nickel, effectuée au-dessous de 300°, on n'arrive pas, après un temps très long, à réduire complètement l'oxyde, lequel, par conséquent, reste mêlé au métal réduit, en proportion d'autant plus grande que l'on a opéré à une température plus basse. Il n'en est pas moins vrai que ce mélange est beaucoup plus actif que si l'on avait réduit totalement l'oxyde en élevant progressivement la température, le résidu d'oxyde étant un corps inerte, à la façon de la pierre ponce, qui ne s'oppose nullement à l'activité du métal. C'est ce que nous avons constaté par la comparaison de deux échantillons d'oxyde provenant du même nickel pyrophorique et dont la réduction avait été arrêtée, pour le premier, à 250°, quoiqu'il restât encore la moitié de l'oxyde ; tandis que pour le second, la température élevée progressivement vers 350° avait déterminé une réduction à peu près totale. Celui-ci hydrogénait normalement le xylénol, alors que le premier, trop actif, fournissait presque exclusivement des carbures. C'est précisément pour éviter cette action destructive que dans plusieurs opérations catalytiques, nous nous servons d'un nickel porté, après sa réduction, à une température assez élevée, qui a pour effet de diminuer son activité et aussi, comme nous l'avons reconnu, de lui conserver plus longtemps ses propriétés catalytiques.

N° 93. — Sur la solubilité du sulfate de thorium dans l'acide sulfurique et dans des solutions de sulfate de lithium ; par M. BARRE.

(31.5.1912).

J'ai montré précédemment (1) que la solubilité du sulfate de thorium dans des solutions de sulfates alcalins de concentration croissante présentait des particularités assez curieuses, qui m'ont permis d'établir l'existence d'un certain nombre de sels doubles que j'ai d'ailleurs isolés.

Pour compléter ces recherches, j'ai déterminé la solubilité du sulfate de thorium dans des solutions de sulfate de lithium et dans l'acide sulfurique. Quoique les résultats obtenus soient moins curieux que les précédents, ils me semblent néanmoins assez intéressants pour mériter d'être publiés.

I. *Sulfate de lithium.* — Les résultats suivants ont été obtenus

(1) *C. R.*, t. **250**, p. 1599 ; 1910.

à la température de 25° et se rapportent à 100 gr. d'eau :

SO^4Li^2.	$Th(SO^4)^2$.
0,00	1,722
2,57	4,13
4,93	6,20
6,98	7,95
9,23	9,68
11,13	11.05
13,18	12,54
16,12	14,52
20,49	16,92
25,18	18,87

Ces nombres, qui donnent une courbe régulière, montrent que la solubilité du sulfate de thorium croît constamment à mesure que s'élève la teneur en sulfate de lithium de la solution. Le sel solide en contact avec la solution est toujours du sulfate de thorium, ainsi que je l'ai constaté par l'analyse. L'évaporation de la solution donne des cristaux des deux constituants. Il semble cependant presque certain qu'il existe en solution un sel complexe provoquant cet énorme accroissement de solubilité de 1,722 à 18,87.

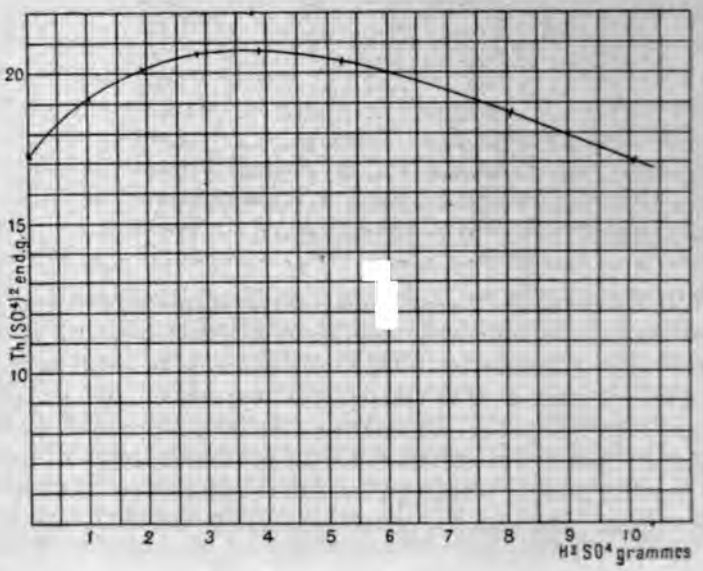
II. *Acide sulfurique.* — On ne connait guère jusqu'à maintenant que deux manières de se comporter des sels en présence des acides correspondants : ou bien la solubilité est diminuée par addition progressive d'acide à la solution aqueuse : LiCl, NaCl, KCl dans HCl ; ou bien la solubilité est augmentée : K^2SO, Na^2SO^4 dans H^2SO^4 (1).

Avec le sulfate de thorium, jai constaté le fait suivant : la solubilité augmente d'abord jusque vers 3-4 0/0 d'acide sulfurique, puis diminue régulièrement. Voici d'ailleurs les chiffres obtenus à la température de 25°, rapportés à 100 gr. de solution :

$Th(SO^4)^2$.	H^2SO^4.
1,722	0,000
1,919	1,072
2,017	1,941
2,060	2,821
2,061	3,843
2,035	5,212
1,868	8,055
1,702	10,105

(1) Herz, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 73, p. 274 ; 1911.

Ces résultats sont représentés par la courbe ci-dessous, obtenue en portant en abscisse H^2SO^4 et en ordonnée $Th(SO^4)^2$.



Le sel au contact de la solution est du sulfate de thorium neutre. Il semble cependant possible que l'on puisse expliquer ce maximum de solubilité par la formation dans la solution d'un sel acide dont la solubilité serait ensuite diminuée par un excès d'acide sulfurique.

N° 94. — Sur quelques éthers oxydes de l'alcool cinnamique; par M. Henri BEAUFOUR.

(3.6.1912).

On sait que l'isoallylbenzène C^6H^5-CH=CH-CH^3 traité en solution éthérée par l'iode et l'oxyde jaune de mercure fournit, suivant qu'on emploie une ou deux molécules d'oxyde, soit l'iodhydrine correspondante, soit, par transposition moléculaire, l'aldéhyde hydratropique (1).

Je me suis proposé de vérifier si cette réaction est encore possible lorsqu'on fait varier les substitutions sur l'un des hydrogènes du CH^3 terminal. Avec l'alcool cinnamique ainsi qu'avec les éthers

(1) Bougault, *Ann. Chimie Phys.* [7], t. 25, p. 549.

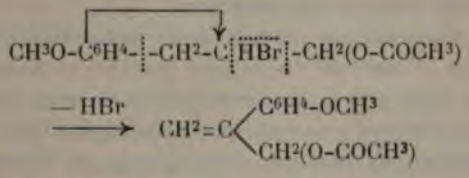
cinnamiques, la réaction de fixation de IOH ne s'effectue pas normalement. En ce qui concerne l'alcool cinnamique, cela ne surprend pas, Bougault ayant déjà montré que l'isoeugénol ne fixe pas l'acide hypoiodeux et qu'il est nécessaire pour que la réaction se fasse, que la fonction phénolique soit bloquée (méthylisoeugénol).

J'ai fait la même constatation avec l'alcool cinnamique dont l'éther méthylique C^6H^5-CH=CH-CH^2OCH^3 fixe aisément l'acide hypoiodeux et ses éthers IOAlc pour donner les iodhydrines et alcoyliodhydrines correspondantes comme le fait le phénylpropylène. Toutefois, tandis que l'iodhydrine dérivée du phénylpropylène se transforme facilement en aldéhyde hydratropique par l'action d'un excès d'oxyde jaune de mercure, l'iodhydrine que j'ai préparée ne peut subir la migration qu'à l'aide de l'azotate d'argent, comme c'est précisément le cas pour l'iodhydrine dérivée du styrolène.

Ce travail, qui m'avait été proposé par M. Tiffeneau, présentait pour ce dernier une importance tout autre.

On sait que le dérivé dibromé de l'estragol OCH^3-C^6H^4-CH^2-CHBr-CH^2Br se transforme en OCH^3-C^6H^4-$C\begin{cases}CHOH\\CH^3\end{cases}$ par l'action successive d'abord de l'acétate de potassium sec en solution alcoolique puis de la potasse alcoolique (1).

Pour expliquer le mécanisme de cette réaction transpositrice, M. Tiffeneau (2) admet la formation initiale d'acétobromhydrine qui se transposerait comme suit :



Enfin, sous l'action de la potasse alcoolique, l'acétate serait saponifié en même temps qu'il y aurait déplacement de la double liaison et obtention de l'alcool méthylanisylvinylique $CH^3-C\begin{cases}C^6H^4.OCH^3\\CHOH.\end{cases}$

Il était donc intéressant de vérifier si de pareils déplacements de doubles liaisons sont possibles; c'est en vue de s'assurer si

(1) Tiffeneau et Daufresne, *C. R.*, t. **144**, p. 924; t. **145**, p. 628.
(2) Tiffeneau, *C. R.*, t. **150**, p. 1181.

un dérivé tel que $C^6H^5\text{-}C\begin{cases}CH^2OCH^3\\CH^2\end{cases}$ peut se transformer en $C^6H^5\text{-}C\begin{cases}CHOCH^3\\CH^3\end{cases}$ que ce travail a surtout été entrepris.

Je suis parti de l'éther méthylique de l'alcool cinnamique dont j'ai préparé l'iodhydrine. Celle-ci est ensuite transformée en aldéhyde méthyltropique par l'azotate d'argent puis en acide et alcool correspondants : $C^6H^5\text{-}CH\begin{cases}CH^2OCH^3\\COOH\end{cases}$ et $C^6H^5\text{-}CH\begin{cases}CH^2OCH^3\\CH^2OH.\end{cases}$

J'espère que la déshydratation de cet alcool, me fournira le dérivé éthylénique cherché.

Ce travail n'est donc pas encore complètement terminé; j'ai cru cependant pouvoir publier dès maintenant mes premiers résultats et décrire ici les divers corps que j'ai déjà obtenus.

I. *Ether méthylique de l'alcool cinnamique.*
(Oxyde de méthyle et de phényl³-propényle.)

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2OCH^3$$

Cet éther a déjà été préparé par R. Pschorr et Dickhaüser (1) par l'action du sulfate diméthylique et de la soude sur l'alcool cinnamique. Cette méthode ne m'ayant donné que 35 0/0 du rendement théorique, je me suis adressé (2) à l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'alcool cinnamique qu'on obtient en faisant réagir l'amidure de sodium sur l'alcool cinnamique. On sait que, directement, le sodium réduirait l'alcool avec formation de phénylpropanol et de phénylpropylène.

J'ai opéré de la façon suivante :

On broie finement au mortier sous le benzène sec ou l'éther anhydre 40 gr. d'amidure de sodium que l'on met ensuite dans un ballon. On y verse peu à peu et en évitant un trop grand échauffement, 150 gr d'alcool cinnamique (1/10 en plus de la théorie) dissous dans 200 cc. de benzine. Il se dégage de l'ammoniac et, au bout d'une heure environ, le dérivé sodé cristallise en très fines aiguilles qui se prennent en masse épaisse. On adapte alors un réfrigérant ascendant, et par une ampoule à brôme, on ajoute lentement 150 gr. d'iodure de méthyle, en agitant après chaque addition et en refroidissant le ballon s'il y a lieu en le plongeant dans l'eau froide.

(1) R. Pschorr et Dickhaüser, *D. ch. G.*, t. 44, p. 2640.

(2) M. Charron, qui a déjà eu l'occasion d'étudier les éthers oxydes de l'alcool cinnamique m'a donné sur leur préparation des renseignements utiles dont je suis heureux de pouvoir le remercier ici.

L'iodure de sodium déposé est essoré. On filtre les benzines et on les lave énergiquement en plusieurs fois jusqu'à réaction neutre. Après dessiccation sur du sulfate de soude sec, on chasse le solvant et on rectifie.

On obtient environ 110 gr. d'éther oxyde bouillant entre 117 et 120° sous 15 mm. On purifie par une nouvelle distillation.

On peut se servir du sulfate de méthyle comme agent de méthylation en opérant à froid comme ci-dessus, mais les rendements sont notablement moins bons.

L'éther méthylique de l'alcool cinnamique est un liquide mobile qui distille à 227° à la pression ordinaire et à 117° sous 16 mm. Il réduit instantanément le permanganate en solution aqueuse. $D_{11} = 1.0037$.

Analyse. — Subst., 0gr,1539 ; H^2O, 0gr,1178 ; CO^2, 0gr,4575. — Trouvé : C 0/0, 81,073 ; H, 8,51. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O$: C 0/0, 81,081 ; H, 8,108.

Cet *éther* fixe deux molécules de brôme en donnant un dérivé dibromé solide qui, recristallisé deux fois dans l'alcool dilué, fond à 50°5 ; malgré ce point de fusion constant la teneur en brôme est encore un peu forte.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,2352 ; AgBr, 0gr,2985. — Trouvé : Br 0/0, 53,67. — Calculé pour $C^{10}H^{12}OBr^2$; Br 0/0, 51,948.

Traité en solution éthérée par l'iode et l'oxyde jaune de mercure, l'éther méthylique de l'alcool cinnamique fournit l'iodhydrine C^6H^5-CHOH-CHI CH^2OCH^3 qui ne peut être distillée même dans le vide sans décomposition ; mais elle peut être transformée soit directement en l'oxyde correspondant, soit par transposition en aldéhyde ramifiée ; ces dérivés seront étudiés et décrits dans une note ultérieure.

En faisant réagir l'iode et l'oxyde de mercure sur l'éther méthylique de l'alcool cinnamique, non plus en solution éthérée, mais en solution dans les alcools méthylique et éthylique absolus on obtient respectivement la méthyl-iodhydrine (éb. 160-161° sous 15 mm.) et l'éthyliodhydrine (éb. 164-165° sous 15 mm.) dont l'étude fera l'objet d'un mémoire spécial.

II. *Ether éthylique de l'alcool cinnamique*

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5$$

Cet éther oxyde a été obtenu dans les mêmes conditions que le précédent par l'action de l'iodure d'éthyle sur le dérivé sodé de l'alcool cinnamique.

C'est un liquide incolore, bouillant à 238-239° sous 752 m/m et à 127-1[illegible] sous 17 mm. $D_0 = 0,9938$. Son dérivé dibromé fond à 72°.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,1181; AgBr, 0gr,1370. Trouvé : Br 0/0, 49.43. — Calculé pour $C^{11}H^{14}OBr^2$ Br 0/0 = 49.68.

(Hôpital Boucicaut, Laboratoire de M. Tiffeneau.)

N° 95. — Sur la N-méthyl- et la N-diméthyl-2.3-dioxybenzylamine; par M. René DOUETTEAU.

(22.5.19[illegible])

Dans un mémoire précédent, j'ai décrit les dioxy 2.3 et 3.4 benzylamines (ortho et para-dioxybenzylamines). Dans la présente note, j'étudierai les dérivés correspondants de la série ortho (1) méthylés à l'azote, c'est-à-dire la N-méthyl- et la N-diméthyl-2.3-dioxybenzylamine :

$$\begin{matrix}(2)\ OH \\ (3)\ OH\end{matrix}\!\!>C^6H^3\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}CH^3 \quad \text{et} \quad \begin{matrix}(2)\ OH \\ (3)\ OH\end{matrix}\!\!>C^6H^3\text{-}CH^2\text{-}N<\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}$$

Pour préparer ces deux bases, je suis parti de l'aldéhyde oxy-2-méthoxy-3-benzylique (orthovanilline). Cet aldéhyde méthylé par un procédé déja indiqué (2) m'a fourni par la réaction de Cannizzaro l'alcool correspondant, dont l'éther chlorhydrique, traité par la diméthylamine et la monométhylamine, m'a conduit aux éthers diméthyliques des deux bases cherchées qu'il suffit ensuite de déméthyler.

Alcool 2.3-diméthoxybenzylique (alcool orthovératrique).

$$\begin{matrix}(2)\ CH^3O \\ (3)\ CH^3O\end{matrix}\!\!>C^6H^3\text{-}\underset{(1)}{CH^2OH}$$

Cet alcool s'obtient en même temps que le sel potassique de l'acide correspondant par l'action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde diméthoxy-2.3-benzylique.

(1) Les dérivés correspondants de la série para ont été étudiés par M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 929.

(2) R. DOUETTEAU, *Bull. Soc. chim.* (4). t. 9, p. 934.

On prépare les deux solutions suivantes :

A	Aldéhyde orthovératrique	30gr
	Alcool à 95°	30
B	Potasse alcoolique	45
	Alcool à 95°	90

La première solution ajoutée à la seconde y détermine au bout de quelques heures un précipité blanc de diméthoxybenzoate de potassium. Au bout de vingt-quatre heures de contact, on ajoute une quantité d'eau distillée suffisante pour dissoudre tout le précipité On distille alors l'alcool et on épuise le résidu aqueux à l'éther. Les liqueurs éthérées séchées et évaporées donnent 12 gr. de produit distillant de 145° à 150° sous 12 mm.

L'alcool orthovératrique est cristallisé ; purifié par recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, il fond à 48°. Il distille sans altération à 257°-258° sous 761 mm.

Par acidulation du résidu aqueux préalablement épuisé par l'éther on met en liberté l'acide diméthoxy-2.3-benzoïque fusible à 116° dont j'ai préparé l'éther méthylique déjà décrit par Fritsch (1) et fusible à 46°,5.

Dérivés de l'alcool orthovératrique. — Le *phényluréthane* est cristallisé et fond à 94°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3500; V, 14cc,8; T, 15°; H, 761. — Soit en centièmes : N 0/0, 4.93. — Calculé pour $C^{16}H^{17}O^4N$: N 0/0, 4.87.

L'*éther acétique de l'alcool orthovératrique* obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool distille à 158°-160° sous 16 mm. et à 278°-279° sous 754 mm. $D_0 = 1,1621$.

Analyse. — Subst. 0gr,2144; H^2O, 0,1433; CO^2, 0,4940. — Trouvé : C 0/0, 62.83; H, 7.43. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^4$: C 0/0, 62.85 : H, 6.66

L'*éther chlorhydrique* se prépare en faisant agir le gaz acide chlorhydrique sur une solution d'alcool orthovératrique dans l'éther anhydre. On laisse s'échauffer. On jette sur la glace et on épuise à l'éther qui est lavé par une liqueur alcaline, puis à l'eau, enfin séché et évaporé.

Le résidu rectifié donne trois portions, dont la plus importante passant à 133°-137° sous 13 mm. renferme seulement 70 0/0 de produit pur. $D_0 = 1,1958$. Je n'ai pu le purifier davantage, bien

(1) Fritsch, *Liebig's Annalen*, t. 301. p. 356.

que j'aie tenté de séparer l'alcool demeuré libre en l'éthérifiant par l'anhydride benzoïque.

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,2302; AgCl, 0gr,1244. — Soit en centièmes : Cl 0/0, 13.32. — Calculé pour $C^9H^{11}O^2Cl$: Cl 0/0, 19.03.

N-méthyl-2.3-diméthoxybenzylamine :

$$\begin{matrix}(2)\ CH^3O \\ (3)\ CH^3O\end{matrix}\Big\rangle C^6H^3\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}CH^3$$

Cette amine est obtenue en chauffant 6 heures, en tube scellé à 100°-120°, l'éther chlorhydrique ci-dessus avec une solution benzénique de monométhylamine. On isole, par les procédés habituels, une base distillant à 149° sous 19 mm. $D_0 = 1,0699$. Le rendement est de 64 0/0.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3625; V, 25cc,8; T, 25°; H, 760. — Trouvé N 0/0, 7.89. — Calculé pour $C^{10}H^{15}O^2N$: N 0/0, 7.73.

Son picrate fond à 170° et son iodométhylate à 181°.

N-méthyl-2.3-dioxybenzylamine :

$$\begin{matrix}(2)\ OH \\ (3)\ OH\end{matrix}\Big\rangle C^6H^3\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}CH^3$$

L'essai de déméthylation de la base précédente ne m'a fourni, après transformation de l'iodhydrate en chlorhydrate qu'un produit sirupeux que je n'ai pu faire cristalliser mais qui fournissait toutes les réactions des ortho-diphénols.

N-diméthyl-2.3-diméthoxybenzylamine :

$$\begin{matrix}(2)\ CH^3O \\ (3)\ CH^3O\end{matrix}\Big\rangle C^6H^3\text{-}CH^2\text{-}N\Big\langle\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}$$

Cette base s'obtient en faisant agir comme ci-dessus la diméthylamine en solution benzénique sur l'éther chlorhydrique brut de l'alcool orthovératrique.

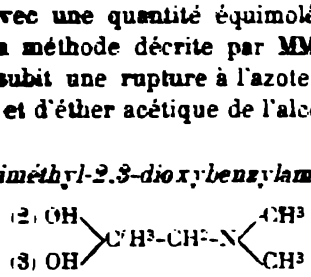
L'amine isolée est un liquide incolore distillant à 128°-129° sous 14 mm.; sa densité à 0° = 1,0461.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2383; V, 15cc; H, 761; T, 17°. — Trouvé : N 0/0, 7.27. — Calculé pour $C^{11}H^{17}O^2N$: N 0/0, 7.17.

L'iodométhylate de cette base fond à 179°.

Par ébullition avec une quantité équimoléculaire d'anhydride acétique, suivant la méthode décrite par MM. Tiffeneau et Führer (1) cette base subit une rupture à l'azote avec formation de diméthylacétamide et d'éther acétique de l'alcool orthovératrique.

N-diméthyl-2.3-dioxybenzylamine :



Cette base est obtenue par simple déméthylation de la précédente, en chauffant celle-ci au bain d'huile à 130°-140° avec 3 molécules d'acide iodhydrique. Lorsqu'il ne distille plus d'iodure de méthyle, on évapore à siccité dans le vide. Le résidu sirupeux obtenu est incristallisable. On transforme immédiatement cet iodhydrate en chlorhydrate par agitation avec du chlorure d'argent récemment préparé; le filtrat est évaporé à sec dans le vide. Le résidu solide est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant; ce chlorhydrate, ainsi obtenu, fond à 165°.

Dosage de Cl. — Subst. : 0gr,2608 ; AgCl, 0,2117. — Trouvé Cl 0/0, 20,07 — Calculé pour $C^9H^{13}O^2N.Cl$: Cl 0/0, 20,22.

Appendice. — Au cours de ce travail, dont le point de départ est constitué par les aldéhydes orthovanillique et orthovératrique, j'ai eu l'occasion d'appliquer la réaction de Grignard à ces deux aldéhydes; je décrirai ici les dérivés que j'ai obtenus.

I. *Aldéhyde orthovanillique et bromure d'éthylmagnésium.* — Deux mol. d'organo-magnésien réagissent sur l'aldéhyde 1 mol. avec formation du dér. isoallylique $\begin{matrix}OH\\CH^3O\end{matrix}>C^6H^3-CH=CH-CH^3$ ou orthoisoeugénol (rend^t = 20 0/0). Ce phénol, cristallisé dans le benzène, fond à 74°-75°. Il distille à 147°-148° sous 16 mm. (1).

Avec l'iodure d'éthylmagnésium, bien que j'aie employé 3 molécules de ce réactif pour une aldéhyde, j'ai obtenu un mélange d'ortho-isoeugénol fusible à 75° (10 0/0) et d'alcool secondaire correspondant (90 0/0) $\begin{matrix}OH\\CH^3O\end{matrix}>C^6H^3-CHOH-CH^2-CH^3$. Cet alcool bout vers 165°-170° sous 16 mm.

(1) Tiffeneau et Führer, *Bull. Soc. chim.* 4, t. 9, p. 110; 1911. — Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.* 4, t. 9, p. 822, 925, 930; 1911.

(2) Ce phénol a été tout récemment décrit par Douly, F. et Eb. 137°-140° sous 12 mm.

II. *Aldéhyde orthovératrique et bromure d'éthylmagnésium.* — L'alcool $(CH^3O)^2=C^6H^3-CHOH-CH^2-CH^3$ que j'ai obtenu constitue un liquide épais distillant à 156°-157° sous 14 mm. D. = 1,121. Il perd de l'eau quand on le distille à la pression ordinaire et engendre l'orthométhylisoeugénol $(CH^3O)^2=C^6H^3-CH=CH-CH^3$. Celui-ci bout vers 248°-250°. Il est très mobile et fixe énergiquement le brôme. Sa densité à 0° est 1,0612.

(Hôpital Boucicaut, Laboratoire de M. Tiffeneau).

N° 96. — Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur les dérivés halogénés du cyclohexane; par MM. F. BODROUX et F. TABOURY

(25.5.1912).

Dans une précédente communication (1), nous avons montré que le brome, en présence d'une petite quantité de bromure d'aluminium, transforme le dibromo-1.2-cyclohexane en benzène hexabromé.

Ce résultat nous a engagés à effectuer dans les mêmes conditions la bromuration d'un certain nombre de dérivés halogénés du cyclohexane, obtenus les uns à partir de cet hydrocarbure par le procédé de Sabatier et Mailhe (2), les autres au moyen du cyclohexène.

Notre mode opératoire a été précédemment décrit. Dans tous les cas, nous avons employé pour 10 gr. d'un dérivé halogéné 100 gr. de brome renfermant en dissolution 1 0/0 d'aluminium.

Cyclohexane monochloré.

Le résultat de la bromuration est, comme dans le cas du bromure de cyclohexyle, une huile épaisse, brunâtre, qu'il nous a été impossible de purifier.

Cyclohexanes dihalogénés.

1° *Cyclohexane dichloré-1.2*, obtenu par la fixation du chlore sur le cyclohexène.

La réaction a fourni 35 gr. d'une masse pâteuse, blanche d'où, par des lavages à l'éther, on enlève un produit gommeux. La par-

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 592.
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 974.

tion insoluble pesait 25 gr. Elle était uniquement constituée par C^6Br^6, cristallisant dans le xylène en aiguilles blanches, fusibles à 316°.

Dosage de brome. — Substance, 0gr,231 : AgBr, 0gr,4[illegible]. — Trouvé : Br 0/0, 86,32. — Calculé pour C^6Br^6 : Br 0/0 86,95.

2° *Cyclohexanes dichlorés*, obtenus par l'action du chlore sur le cyclohexane.

A. Liquide bouillant entre 10[illegible] et 10[illegible] sous 50 m/m.
B. Liquide bouillant entre 112°5 et 113°5 sous 50 m/m.

Ces deux composés nous ont fourni :

Le premier ..... [illegible]
Le deuxième ..... [illegible]

d'une substance solide cristallisant dans le xylène en aiguilles blanches fusibles à 316-317°.

Dosage de brome. — [illegible] — Calculé pour [illegible]

3° *Cyclohexane-chloro-1-iodé-2*, préparé par la méthode de Brunel (1).

Le composé ainsi obtenu était pur. Il nous a donné à l'analyse le résultat suivant :

Dosage d'iode. — [illegible] — Calculé pour [illegible]

Sa bromuration a fourni [illegible] d'une masse [illegible] à laquelle l'éther a enlevé [illegible] d'une huile épaisse, brune, incristallisable et indistillable. [illegible] dans le xylène en présence du noir animal. [illegible] par refroidissement à laisser déposer de longues aiguilles blanches fusibles à 316°.

Ce corps ne renferme pas [illegible]

Dosages de brome. — [illegible] — Trouvé : Br 0/0, [illegible]

Cyclohexanes [illegible]

1° *Cyclohexane chloro-[illegible]* [illegible] sur le chlorocyclohexène [illegible]

1. C. R., t. [illegible], p. [illegible].

La réaction nous a donné 18 gr. d'un composé solide blanc, cristallisant dans le xylène en longues aiguilles fusibles à 316°.

Dosage de brome. — Substance, 0gr,178 ; AgBr, 0gr,362. — Trouvé : Br 0/0, 86,54. — Calculé pour C^6Br^6 : Br 0/0 86.95.

2° *Cyclohexane trichloré* liquide, bouillant entre 139° et 145° sous 50 mm., obtenu par la chloruration du cyclohexane au soleil.

Ce dérivé halogéné a fourni 12 gr. d'un composé solide blanc, cristallisant dans le xylène en aiguilles fusibles à 316°.

Dosage de brome. — Substance, 0gr,221; AgBr, 0gr,450. — Trouvé : Br 0/0. 86.64. — Calculé pour C^6Br^6 : Br 0/0, 86.95.

Cyclohexanes tétrahalogénés.

1° *Cyclohexane tétrachloré*, liquide, passant entre 170° et 173° sous 50 mm., obtenu par la chloruration du cyclohexane au soleil.

Ce composé a fourni 10 gr. d'un produit solide blanc, cristallisant dans le xylène en aiguilles, fusibles à 316°.

Dosage de brome. — Substance, 0gr,190; AgBr, 0gr, 3875. — Trouvé : Br 0/0, 86.78. — Calculé pour C^6Br^6 : Br 0/0, 86.95.

2° *Cyclohexane tétrachloré*, fusible à 173°. Ce corps laissé en contact pendant trois jours avec un excès de brome renfermant 1 0/0 d'aluminium n'a subi aucune transformation. Son insolubilité dans le brome est probablement la cause du résultat négatif obtenu.

Cyclohexane hexahalogéné.

De même que le composé précédent, l'*hexabromure de benzine* $C^6H^6Br^6$ n'est pas modifié par un contact prolongé avec un excès de brome renfermant en dissolution 1 0/0 d'aluminium.

Conclusions. — Les dérivés polyhalogénés liquides du cyclohexane sont transformés partiellement en benzène hexabromé par le brome, lorsque celui-ci est en excès et agit sur eux en présence du bromure d'aluminium. Dans les mêmes conditions, les dérivés polyhalogénés solides, insolubles dans le brome, ne sont pas attaqués par cet élément.

N° 97. — Bromuration de la cyclohexanone; par MM. F. BODROUX et F. TABOURY.

(25.5.1912)

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de la cyclohexanone dans un excès de brome renfermant 1 0/0 d'aluminium en dissolution et

maintenu à la température du laboratoire, une réaction énergique se produit et de l'acide bromhydrique se dégage abondamment. Après six heures de contact, l'excès de brome ayant été chassé par évaporation, on obtient une masse pâteuse blanche. Celle-ci traitée par l'éther lui cède une huile épaisse, incristallisable et indistillable, et il reste un composé solide blanc qu'on purifie par cristallisation d'abord dans l'alcool, puis dans le benzène, après l'avoir privé par lavage avec l'acide chlorhydrique étendu du bromure d'aluminium qui l'accompagne. On obtient ainsi de grands prismes incolores, fusibles à 118-119° en un liquide rouge qui, maintenu à cette température, laisse dégager de nombreuses bulles de gaz. Ce corps possède la composition d'une *tétrabromocyclohexanone*.

Analyse. — Substance, 0gr,210; CO^2, 0gr,138; H^2O, 0gr,021. — Substance 0gr,264 et 0gr,247; AgBr, 0gr,477 et 0gr,450. — Trouvé : C 0,0, 17,92; H, 1,11; Br, 77,01 et 77,61. — Calculé pour $C^6H^4Br^2O$: C 0,0, 17,58; H, 1,45; Br, 77,29.

Poids moléculaire. — Substance, 2gr,255; dissolvant benzène, 52 gr; abaissement du point de congélation, 0gr,515. — Trouvé : 413,5. — Calculé pour $C^6H^4Br^2O$: 414.

Le rendement de l'opération précédente n'est pas considérable. 10 gr. de cyclohexanone fournissent en effet 12 ou 13 gr. de produit pur. Dans le but de l'améliorer, nous avons fait varier la durée du contact entre l'acétone et l'halogène et nous avons constaté que plus celle-ci était grande, moins nous obtenions de cyclohexanone tétrabromée. Il est plus avantageux d'évaporer l'excès du brome un quart d'heure après l'introduction de la cétone hydroaromatique; dans ce cas on obtient pour la quantité ci-dessus indiquée 18 gr. de produit bromé.

Celui-ci est peu stable, il se décompose lentement à la température ordinaire, même dans l'obscurité, en fournissant un composé liquide à odeur de phénol, du brome et de l'acide bromhydrique. Cette transformation est très rapide entre 120° et 130°.

42 gr. de tétrabromocyclohexanone [illegible] d'huile, à 125° pendant une heure et demie [illegible] début un abondant dégagement de vapeur de brome et d'acide bromhydrique, puis l'atmosphère du matras est devenue incolore, le dégagement gazeux diminuant d'intensité. Pour terminer, la température a été maintenue pendant un quart d'heure à [illegible]. Après refroidissement nous avons obtenu [illegible] d'un liquide brun, à odeur de phénol, soluble dans les alcalis.

Ce liquide était imprégné d'acide bromhydrique [illegible] lavé à l'eau, puis desséché, nous l'avons [illegible] le sous pression.

réduite. En presque totalité il est passé entre 120 et 150° sous 50 mm. Dans le ballon il est resté une très petite quantité d'un goudron noir.

Une deuxième distillation nous a fourni :

Un liquide A passant entre 80 et 135° sous 40 mm. ;

Un liquide B passant entre 135 et 140° sous 40 mm.

La portion A est peu abondante; elle possède les propriétés d'un phénol et a fourni à l'analyse le résultat suivant :

Dosage de brome. — Substance, 0gr,3224; AgBr, 0gr,4330. — Trouvé : Br 0/0, 58.70. — Calculé pour C^6H^4Br-OH : Br 0/0, 46.24. — Calculé pour $C^6H^3Br^2$-OH : Br 0/0, 63.40.

Elle paraît donc constituée par un mélange de monobromo et de dibromophénol.

La portion B représente à peu près les deux tiers du produit primitif; par le repos, elle se prend en masse. Exprimée entre des feuilles de papier buvard, elle cède à ceux-ci un liquide à forte odeur de phénol et il reste un solide blanc, très soluble dans l'éther, cristallisant dans un mélange d'eau et d'alcool en longues aiguilles fusibles à 55°.

Ce corps est le *dibromo-2.6-phénol.*

Dosage de brome. — Substance, 0gr,2815; AgBr, 0gr,4195. — Trouvé : Br 0/0, 63.41. — Calculé pour $C^6H^3Br^2$-OH : Br 0/0, 63.40.

La décomposition de la tétrabromocyclohexanone fournit un mélange de monobromo et de dibromophénols. C'est ce que faisait prévoir le résultat de notre expérience précédente : 20gr,3 de liquide brut, alors que nous aurions dû avoir 25gr,2 de dibromophénol si ce corps s'était formé seul.

La formation de ces divers composés est exprimée par les équations suivantes :

$$C^6H^6Br^4O = Br^2 + HBr + C^6H^4Br\text{-}OH$$
$$C^6H^6Br^4O = 2\,HBr + C^6H^3Br^2\text{-}OH$$

A la pression ordinaire, le produit brut de la destruction par la chaleur de la tétrabromocyclohexanone, passe presque tout entier sans décomposition entre 230 et 270°. Le liquide distillé, traité par l'eau de brome se transforme en une masse solide dont le *tribromo-2.4.6-phénol.* fusible à 93°, est le principal constituant.

Ce composé est accompagné d'un dérivé bromé du phénol, fusible entre 75 et 80°, qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir à l'état pur.

Par action du brome sur la cyclohexanone, à froid et au soleil, Wallach (1) a obtenu un dérivé tétrabromé de ce corps qu'il signale comme fondant à 119-120° et comme se décomposant vers 125° en acide bromhydrique et dibromophénol-2.6.

Nous l'avons préparé en suivant les indications de ce savant, et nous avons constaté qu'il est identique au nôtre. En effet, il fond à 119°, il se décompose à 125° en fournissant du brome, de l'acide bromhydrique, un mélange de monobromo et de dibromo-phénols.

La méthode de Wallach et celle que nous avons décrite fournissent ce composé avec un médiocre rendement. Dans le but d'améliorer celui-ci, nous avons essayé la bromuration de la cyclohexanone, en solution dans le tétrachlorure de carbone, d'abord en présence du bromure d'aluminium, puis du chlorure d'aluminium, enfin du chlorure de zinc, dans les conditions les plus variées, mais ces essais ne nous ont pas donné de très bons résultats.

En supprimant le sel métallique anhydre, nous avons constaté que la quantité de tétrabromocyclohexanone formée était plus considérable. Voici à titre d'exemple le résultat fourni par l'une de nos expériences :

Dans un mélange de 80 gr. de brome et de 100 gr. de tétrachlorure de carbone, nous avons fait tomber goutte à goutte 10 gr. de cyclohexanone. Il y a eu une réaction énergique, bientôt calmée, et un abondant dégagement d'acide bromhydrique. Après six heures de repos, le contenu du ballon qui s'était pris en masse, a été versé dans une assiette, placée dans un courant d'air. Le tétrachlorure de carbone et l'excès de brome se sont évaporés ; il est resté 37 gr. d'un corps solide blanc cristallisé en lamelles. Par expression entre des feuilles de papier buvard une petite quantité de matière huileuse a été éliminée et le produit dissous à chaud dans le benzène a cristallisé par refroidissement en un mélange de prismes et de lamelles blanches, fusibles à 119° (quantité obtenue 32 gr. Rendement 80 0/0).

Ce corps qui se décompose à 125°, avec dégagement de brome et d'acide bromhydrique, est bien la tétrabromocyclohexanone.

Dosage de brome. — Substance, 0gr,209; AgBr. 0gr,382. — Trouvé : Br 0/0, 77.77. — Calculé pour $C^6H^6Br^4O$: Br 0/0, 77.29.

Le meilleur rendement a été donné par le mode opératoire suivant :

Dans une éprouvette haute et étroite nous avons placé une dis-

(1) *Lieb. Ann. Chem.* t. 343, p. 133.

solution de 40 gr. de brome dans 50 gr. de tétrachlorure de carbone et 200 gr. d'eau, puis au sein de la couche inférieure nous avons fait arriver très lentement un mélange de 5 gr. de cyclohexanone et de 20 gr. de tétrachlorure de carbone. Il n'y a pas eu un grand échauffement et l'acide bromhydrique formé s'est dissous dans l'eau. Vingt-quatre heures après, nous avons séparé le liquide des cristaux qui s'étaient déposés au fond de l'éprouvette, puis le tétrachlorure de carbone après décantation a été évaporé. Le résidu solide ayant été joint aux premiers cristaux, l'ensemble a été séché sur des feuilles de papier buvard, et purifié par cristallisation. Nous avons ainsi obtenu 19 gr. de tétrabromocyclohexanone (Rend^t 92 0/0).

Si l'on opère en solution acétique, le rendement tombe à 50 0/0.

Dans un matras refroidi par un courant d'eau et contenant 100 gr. d'acide acétique et 70 gr. de brome, nous avons fait tomber goutte à goutte en agitant 10 gr. de cyclohexanone. Il n'y a pas eu dégagement d'acide bromhydrique. Une heure après, nous avons traité le mélange par un excès d'eau; il s'est formé un volumineux précipité blanc qui a été recueilli. Le liquide filtré, évaporé dans un courant d'air à la température du laboratoire, a fourni une nouvelle quantité de substance solide qui a été jointe à celle déjà obtenue. Au total l'opération a donné 20 gr. d'un produit qui, après cristallisation, fondait à 119° et se décomposait rapidement vers 125°.

Dosage de brome. — Substance, 0^{gr},211, AgBr, 0^{gr},3855. — Trouvé : Br 0/0, 77.64. — Calculé pour $C^6H^8Br^4O$: Br 0/0, 77.29.

En effectuant la bromuration de la cyclohexanone au sein de l'acide acétique bouillant, le résultat est différent.

Dans un ballon à très long col, nous avons placé 100 gr. d'acide acétique, 80 gr. de brome, 10 gr. de cyclohexanone, puis nous avons maintenu le mélange pendant trois heures à l'ébullition. Il s'est dégagé au début des torrents d'acide bromhydrique, puis la quantité du gaz formé a diminué peu à peu, à mesure que le liquide se décolorait. Après refroidissement, le contenu du ballon, devenu tout à fait incolore, a été versé dans une assiette et soumis à l'évaporation dans un courant d'air. Il est resté un produit solide blanc, imprégné d'une matière gommeuse qu'on a éliminée en traitant le tout par une lessive alcaline, dans laquelle le solide seul s'est dissous. La liqueur décantée, après filtration, a été traitée par un acide minéral : il s'est formé un volumineux précipité blanc qui, après avoir été desséché, pesait 17 gr.

Par cristallisation dans l'acide acétique, puis dans la ligroïne, nous avons obtenu de longues aiguilles blanches, fusibles à 93°, de *tribromo-2.4.6-phénol.*

Dosage de brome. — Substance, 0gr,224; AgBr, 0gr,380. — Trouvé : Br 0/0, 72.18. — Calculé pour $C^6H^2Br^3$-OH : Br 0/0, 72.50.

En même temps que ce corps, qui constitue le principal produit de la bromuration, il s'est formé un autre dérivé bromé du phénol, fusible entre 75 et 80°. Mais, bien que celui-ci soit un peu plus soluble dans divers liquides que le tribromo-2.4.6-phénol, il ne nous a pas été possible de l'obtenir à l'état pur.

N° 98. — Bromuration du cyclohexanol; par MM. F. BODROUX et F. TABOURY.

(25.5.1912).

Lorsqu'on introduit dans un excès de brome sec dissous dans le tétrachlorure de carbone, du cyclohexanol, une réaction peu énergique se produit, et il se dégage régulièrement de l'acide bromhydrique. Quel que soit le mode opératoire employé (que le mélange soit refroidi pendant toute l'opération, abandonné à lui-même, ou maintenu à l'ébullition), quelle que soit la durée de l'expérience (de 2 heures à 48 heures), le résultat est le même : il y a formation aux dépens du cyclohexanol d'un solide blanc et d'un liquide huileux.

Le poids du composé solide est sensiblement la moitié de celui de l'alcool secondaire mis en œuvre. Ce corps cristallise dans le benzène en prismes incolores fusibles à 118-119° en se décomposant. Sa destruction, très rapide à 125°, est accompagnée d'un dégagement de brome et d'acide bromhydrique, et le produit liquide qui en résulte possède une odeur de phénol et est soluble dans les lessives alcalines. Ces propriétés montrent que la substance obtenue est la *tétrabromocyclohexanone.*

Dosage de brome. — Substance, 0gr.2873; AgBr, 0gr,5208. — Trouvé : Br 0/0, 77.13. — Calculé pour $C^6H^6Br^4O$: Br 0/0, 77.29.

Le poids du composé liquide est un peu supérieur au double du poids du cyclohexanol employé. Sous 100 mm., il passe presque tout entier entre 143 et 145°. C'est alors un liquide incolore, d'odeur camphrée, possédant la composition d'un *dibromocyclohexane.*

Dosage de brome. — Substance, 0gr,1978; AgBr, 0gr,3005. — Trouvé : Br 0/0, 66.44. — Calculé pour $C^6H^{10}Br^2$: Br 0/0, 66.11.

La réaction suivante vient confirmer sa constitution : traité, à la température du laboratoire par un excès de brome sec renfermant en dissolution 1/0 d'aluminium, il se transforme à peu près intégralement en benzène hexabromé.

Par conséquent, lorsque le brome se trouve en présence du cyclohexanol, au sein du tétrachlorure de carbone, il se produit deux séries de réactions :

1° Une déshydrogénation ;

$$C^6H^{11}OH + Br^2 = 2HBr + \underset{\text{Cyclohexanone}}{C^6H^{10}O}$$

suivie aussitôt d'une bromuration :

$$C^6H^{10}O + Br^8 = 4HBr + \underset{\text{Tetrabromo-cyclohexanone}}{C^6H^6Br^4O}$$

2° Une bromuration ;

$$C^6H^{11}\text{-}OH + Br^2 = HBr + C^6H^{10}Br\text{-}OH$$

suivie d'une éthérification :

$$C^6H^{10}Br\text{-}OH + HBr = H^2O + \underset{\text{Dibromo-cyclohexane}}{C^6H^{10}Br^2}$$

On peut rapprocher de la première série de réactions les observations faites par Koetz et Goetz (1). Ces savants ont constaté que le brome, agissant en présence de l'eau et du carbonate de calcium sur le cyclohexanol, transforme ce corps en cyclohexanone et bromo-2-cyclohexanone.

Les résultats précédents nous ont amené à effectuer la bromuration du cyclohexanol à une température un peu élevée. Nous avons opéré au sein de l'acide acétique bouillant.

Dans un ballon à très long col, contenant 100 gr. d'acide acétique et 80 gr. de brome, nous avons introduit, en une seule fois, 10 gr. de cyclohexanol. Le mélange s'est notablement échauffé, mais il n'y a pas eu de dégagement gazeux. Nous l'avons ensuite porté à l'ébullition et maintenu dans ces conditions pendant deux heures. Au début, il y a eu un dégagement très abondant d'acide bromhydrique ; ce dégagement s'est ralenti peu à peu, à mesure que le liquide se décolorait. Après refroidissement, la liqueur devenue incolore, a été évaporée dans un courant d'air, à la température ambiante. Il est resté un solide blanc, imprégné d'une substance huileuse, rougeâtre, qu'on a éliminé en majeure partie

(1) *Ann. Chem.*, t. **358**, p. 183.

par compression entre des feuilles de papier buvard. Le solide a été traité par une lessive alcaline : il s'est dissous et la liqueur après avoir été, par agitation avec de l'éther et décantation, séparée de la petite quantité de matière huileuse qui n'avait pu être éliminée par compression, a été acidulée par HCl. Le volumineux précipité blanc formé a été essoré à la trompe, séché sur du papier au contact de l'atmosphère (quantité obtenue : 16 gr.), puis dissous à chaud dans l'acide acétique. Par refroidissement, il s'est déposé de longues aiguilles blanches, fusibles à 91-92°. Celles-ci, après plusieurs cristallisations dans la ligroïne, fondaient à 93°.

Le composé ainsi obtenu est le tribromo-2.4.6-phénol.

Dosage de brome. — Substance, 0gr,225; AgBr, 0gr,3015. — Trouvé : Br 0/0, 72.15. — Calculé pour $C^6H^2Br^3.OH$: Br 0/0, 72.50.

Mais il ne se forme pas seul : les portions les plus solubles du solide primitif renferment en effet, en petite quantité, une substance fusible entre 75 et 80°, qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir à l'état pur.

Le cyclohexanol, en solution dans l'acide acétique bouillant réagit donc sur le brome en fournissant, avec un rendement analogue, les composés solides que la cyclohexanone donne dans des conditions identiques.

N° 99. — Recherches sur le manganèse normal du sang; par MM. Gabriel BERTRAND et F. MEDIGRECEANU.

5.6.1912.

En raison de son importance physiologique et médicale et des difficultés qui ont surgi lorsqu'on a voulu la résoudre, la question de la présence normale du manganèse dans le sang de l'homme et des animaux supérieurs a donné lieu à des recherches nombreuses et contradictoires.

S'il est encore facile, en effet, dans beaucoup de cas, de déterminer la présence et même le poids d'un élément, métalloïde ou métal, dont on ne peut avoir à sa disposition qu'une très petite quantité, il n'en est plus ainsi lorsque cet élément est accompagné d'une énorme proportion de substances étrangères, minérales ou organiques. Ou bien, dans ce cas particulier, fréquent en chimie biologique, on court le risque de perdre l'élément cherché, soit en partie, soit en totalité, au cours des manipulations, ou bien, au contraire, on court celui d'en introduire dans le mélange soumis à

l'analyse parce que cet élément existe parfois, sans qu'on s doute, à l'état d'impureté dans la masse des réactifs dont on obligé de se servir. Si on le perd, on est conduit à méconnaître s existence ; si, au contraire, on en introduit, on peut être amen admettre sa présence, lors même que la quantité reconnue dosée aurait été apportée exclusivement par les réactifs. L'histo de la découverte de l'arsenic normal dans l'organisme humain déjà démontré la justesse de ces observations (1) ; celle de recherche du manganèse dans le sang, dont nous venons de no occuper, en fournira une confirmation nouvelle et non moins in tructive.

La première indication relative à la présence du manganè dans le sang a été donnée par Wurzer (2), en 1830. En oxyda par le nitrate de potassium deux grammes de charbon prépa dans un creuset à partir du sang humain, puis en reprenant résidu lavé par l'acide chlorhydrique, il a obtenu une soluti dans laquelle l'action successive du succinate d'ammonium et carbonate de sodium lui a permis de séparer :

Oxyde de fer.....	0,108
Sesquioxyde de manganèse..... ..	0,034

soit une proportion de manganèse égale au tiers environ de ce du fer.

Marchessaux, selon Riche (3), aurait émis, en 1844, une opini semblable à celle de Wurzer, sans indiquer toutefois la proporti de métal contenue dans le sang.

A son tour et sans connaître, sans doute, ces publicatio Millon annonça, en 1848, que « le sang de l'homme contient co tamment de la silice, du manganèse, du plomb et du cuivre ».

Pour rechercher ces éléments, Millon opérait de la mani suivante : le sang dilué de trois volumes d'eau était introduit da un flacon de chlore gazeux qui le coagulait et détruisait les g bules. On filtrait, on évaporait le liquide et on calcinait quelq instants le résidu pour faire disparaître la petite quantité de m tière organique que le chlore n'avait pas précipitée. La par insoluble des cendres était ensuite traitée « comme un minerai

(1) Gabriel Bertrand, *Ann. chim. Phys.*, 7e série, t. **29**, p. 242, 1903 et *B. Soc. chim.*, 3e série, t. **29**, p. 920, 1903. — G. Bertrand et Z. Vamossy, *A. chim. Phys.*, 8e série, t. **7**, p. 523, 1906.

(2) Schweigger's *Journal d. Chem. Phys.*, t. **58**, p. 481, 1830.

(3) *Journ. Pharm. Chim.*, 4e série, t. **27**, p. 542, 1878.

elle contenait, entre autres éléments, de 10 à 24 0/0 de manganèse.

Après avoir conclu que les éléments ainsi découverts se fixent, avec le fer, dans les globules et participent comme lui à l'organisation et à la vie, Millon admit la possibilité d'une chlorose par défaut de cuivre, de plomb ou de manganèse ou bien, au contraire, celle de quelque affection obscure et rebelle par excès de ces métaux et il invita les médecins à examiner ces questions (1).

Les résultats et les conclusions de Millon furent vivement critiquées l'année même par Melsens. Ayant trouvé qu'en opérant avec des réactifs purs on ne pouvait déceler dans le sang ni cuivre, ni plomb, Melsens émit des doutes sur la précision des expériences de Millon et, sans nier absolument la présence du manganèse à propos duquel il n'avait pas fait de recherche particulière, il se refusa à croire à ses proportions élevées et à son importance physiologique (2).

Les critiques de Melsens étaient capables de faire ressortir l'insuffisance des expériences de Millon, elles ne pouvaient infirmer leur valeur, au moins qualitative, en ce qui concerne le manganèse. De nombreuses recherches ou observations médicales publiées dans la suite semblèrent bien, d'ailleurs, confirmer l'intervention attribuée au manganèse dans les phénomènes de la Vie.

Les plus importantes furent celles de Hannon, de Pétrequin et de Burin du Buisson.

Hannon de Bruxelles, tout d'abord, avança que l'on pouvait tirer un parti avantageux des préparations manganésiennes dans les affections qui ont profondément débilité l'organisme. D'après lui, certains états chlorotiques seraient liés à un défaut de fer et de manganèse, d'autres à un défaut de fer seul ou de manganèse seul ; l'administration judicieuse des deux métaux, associés ou séparés, selon les cas, donnerait alors d'excellents résultats.

Hannon ne s'est pas contenté d'essayer les effets physiologiques ou plutôt thérapeutiques du manganèse, il a, de plus, recherché ce métal dans le sang et, cela, en se plaçant, supposait-il, à l'abri des critiques adressées à Millon. Tous ses réactifs furent

(1) *C. R.*, t. **26**, p. 41, 1848. Aussi : *Ann. chim. Phys.*, 3e série, t. **23**, p. 372 et p. 508, 1848.

(2) *Ann. chim. Phys.*, 3e série, t. **23**, p. 358, 1848. Il n'est pas sans intérêt de noter ici, d'une part, que Deschamps a signalé la présence du cuivre dans le sang, d'autre part, que Malaguti, Durocher et Sarzeaud, analysant les cendres du sang de bœuf, y ont trouvé à la fois du cuivre, du plomb et de l'argent, *C. R.*, t. **29**, p. 780, 1850 et *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. **28**, p. 129, 1850.

éprouvés d'avance ; il ne se servit que de capsules en porcelaine ou en platine ; ni le chlore, ni le verre, qui auraient pu apporter du manganèse, ne furent employés dans ses expériences. Voici comment il décrit son mode opératoire : « Je réduisis en cendres le caillot sanguin d'une personne qui n'avait pas été soumise au manganèse. Je traitai la cendre par l'acide nitrique pur, étendu d'eau distillée. Je neutralisai l'excès d'acide par du carbonate ammonique pur. Je fit passer dans la solution un courant de gaz sulfide hydrique, et je laissai reposer la liqueur pendant 24 heures; il ne se déposa ni sulfure de cuivre, ni sulfure de plomb. Je versai goutte à goutte dans le liquide une solution de succinate ammonique et je laissai déposer tout le fer. Je filtrai la liqueur et l'évaporai à siccité. C'est dans le résidu que se trouve le manganèse.

Pour contrôler ce résultat, je traitai d'une manière différente le sang d'une autre personne.

Je mêlai le sang défibriné par le battage avec deux fois son volume d'une dissolution de sulfate de soude concentrée ; le liquide jeté sur un filtre passa incolore et laissa les globules sur le filtre. Je les lavai par une solution de sulfate de soude jusqu'à ce que tout le sérum les eût abandonnés.

Pour séparer enfin le sel sodique des globules, je chauffai le filtre à une température de 100° ; ils se coagulèrent et devinrent insolubles. Je traitai alors le filtre par de l'eau bouillante, le sulfate de soude fut entraîné et les globules restèrent purs.

Pour connaître les métaux fixés dans les globules, je les incinérai dans une capsule en platine, et je traitai la cendre comme je l'ai dit précédemment.

Cette fois encore, je trouvai le manganèse dans le liquide sanguin.

J'analysai depuis le sang de bien d'autres personnes et constamment je découvris la présence de ce métal. J'eus occasion, tout en continuant ces remarques, de constater ce fait : c'est que la quantité de manganèse varie parfois considérablement dans les différentes affections.

Je le trouvai en grandes quantités dans le sang d'un homme pléthorique, d'un typhisé et d'un jeune homme atteint de syphilis constitutionnelle.

Chez un scrofuleux, j'en trouvai moins, moins encore chez un tuberculeux, chez un anémique et chez plusieurs chlorotiques.

Pour s'assurer de ces résultats, il n'est point nécessaire de faire l'analyse quantitative du sang ; la différence de nuance dans la

coloration du verre de borax par la totalité du résidu de l'analyse suffit pour constater les faits avancés plus haut. En effet, en employant toujours la même quantité de cendre et de borax, plus ce dernier se colorera de violet foncé sous l'action de la flamme extérieure du chalumeau, plus le manganèse se retrouvera en abondance dans le sang (1). »

Les idées émises par Hannon ont été adoptées peu après, en France, par Pétrequin. Toutefois, en les appliquant, ce dernier ordonnait toujours le mélange de fer et de manganèse, afin d'atteindre son but thérapeutique sans avoir à faire de diagnostic différentiel des chloroses ferriques et manganiques (2).

A la demande de Pétrequin, Burin du Buisson reprit les analyses de Millon et de Hannon et, comme ceux-ci, il trouva « du manganèse en quantité notable dans le caillot du sang humain ». Ayant, en outre, dosé les globules, le fer et le manganèse sanguins dans trois états de santé différents, il obtint :

	Poids en grammes :		
	des globules.	de l'oxyde ferrique.	de l'oxyde manganique.
Homme pléthorique.....	143,500	1,360	0,071
Sang normal.....	128,200	1,220	0,060
Femme chlorotique.....	63,980	0,500	0,025

chiffres d'après lesquels, fait observer Pétrequin, on voit qu'il y a, dans les affections qui modifient la composition du sang, des variations proportionnelles du manganèse, du fer et des globules et qu'il y aurait erreur à prétendre que tantôt le fer, tantôt le manganèse fait défaut dans le globule sanguin et que ce dernier peut être surchargé ou dépouillé de l'un ou de l'autre de ces deux métaux (3).

La question du manganèse dans le sang pouvait, à la suite de

(1) *Etudes sur le manganèse*, Bruxelles, 1849. On trouvera de cette brochure une analyse assez longue, mais ne renfermant rien de la partie chimique que nous reproduisons ici, dans *Journ. Pharm. Chim.*, 3e série, t. **16**, p. 41 et 189 ; 1849.

(2) *Gazette médic. de Paris*, 3e série, t. **4**, p. 733, 1849. Ce mémoire renferme une série d'observations relatives à des guérisons d'anémies d'origines diverses par le manganèse. On en trouvera un extrait dans *Journ. Pharm. Chim.*, 3e série, t. **16**, p. 381, 1849.

(3) *Bull. gén. de Thérapeut.*, t. **42**, p. 193, 1852 et *Gazette médic. de Lyon*, t. **6**, p. 265. 1854. Le premier de ces mémoires est extrait dans *Journ. Pharm. Chim.*, 3e série, t. **21**, p. 469, 1852) et le second reproduit dans le même *Journal*, t. **26**, p. 420, 1854.

ces recherches, passer pour résolue, au moins dans ses grandes lignes. Une publication de Glénard (1) vint cependant jeter sur elle une nouvelle suspicion et obliger à en reprendre l'étude. Glénard opérait sur le sang humain normal. Après l'avoir desséché et incinéré dans une capsule de platine, il éliminait la partie des cendres soluble dans l'eau, traitait le résidu par l'eau régale, chassait l'excès d'acides par évaporation et reprenait les chlorures obtenus par l'eaudistillée. Dans la solution, additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et presque neutralisée par l'ammoniaque, il ajoutait alors du succinate d'ammoniaque bien neutre, chauffait le tout modérément et l'abandonnait au repos. Après quelques heures, le succinate de fer s'était déposé entièrement ; la liqueur surnageante incolore était filtrée, évaporée à sec et le résidu, fortement chauffé pour chasser les sels ammoniacaux, était remis en dissolution à l'aide de l'eau régale. « Fondu avec la potasse caustique, il ne l'a pas colorée en vert. Chauffé au chalumeau avec le sel de phosphore et le borax, il n'a pas donné de perle de couleur améthyste ». Ainsi, il ne renfermait pas de manganèse. Le même résultat négatif fut obtenu dans deux expériences à partir d'un litre et demi de sang.

Glénard ne trouva pas davantage de manganèse en détruisant la matière organique d'abord par l'eau régale; il n'en trouva même pas en opérant sur 336 gr. de sang extrait de la veine d'un ouvrier des mines de manganèse de Romanèche.

Enfin, ayant appliqué la méthode de Millon à quatre échantillons de 100 gr. de sang, il réussit à constater dans l'un d'eux des traces non dosables de manganèse, mais les trois autres n'en contenaient pas.

De sorte que Glénard conclut que le manganèse n'est pas un élément essentiel du sang humain et que, s'il peut s'y trouver accidentellement, c'est en quantité très faible, inférieure à celle qui a été indiquée.

Burin du Buisson allégua contre les résultats et les conclusions de Glénard le témoignage de plusieurs médecins qui avaient obtenu des guérisons par l'emploi des sels de manganèse et le travail de de Kramer qui avait « quoique à petites doses, toujours pu trouver le manganèse dans le sang d'un grand nombre d'individus et en conclut que le sang normal contient constamment ce métal en petite quantité » (2). Mais il n'apporta pas lui-même de fait

(1) *Journ. Pharm. Chim.*, 3e série, t. 26, p. 184, 1854.
(2) *Institut Lombard*, t. 1, Milan, 1852.

nouveau et surtout ne fournit aucune explication sur la méthode dont il s'était servi pour doser le manganèse dans ses expériences (1).

Bonnewyn publia peu après, sans détail opératoire, le résultat de quelques expériences effectuées en vue de déceler le manganèse dans le sang de trois personnes, dont une femme traitée pendant deux mois avec des pilules au sulfate de manganèse ; ce résultat fut entièrement négatif (2). Dès lors, soit à cause des contradictions nombreuses par lesquelles elle était passée, soit pour toute autre cause, la question du manganèse sanguin tomba une assez longue période dans l'oubli.

Pollacci la reprit en 1870. « J'ai, dit-il, analysé plusieurs variétés de sang humain, différentes entre elles par le sexe, par l'âge, par le tempérament, par la santé des individus, et j'ai trouvé constamment dans tous ces échantillons une certaine quantité de manganèse ; aussi, je puis, en pleine connaissance de cause, assurer que le manganèse est un des éléments essentiels du sang » (3).

Pollacci épuisait par l'eau les cendres du sang, préparées dans un creuset de platine, de manière à enlever les chlorures. Il traitait le résidu par une petite dose d'acide nitrique pur, introduisait le liquide dans un tube à essai, évaporait à siccité puis calcinait en chauffant le tube au rouge. Enfin, après refroidissement, il versait dans le tube un peu d'acide nitrique étendu, faisait bouillir avec une petite quantité de bioxyde de plomb. Par le repos, il obtenait un liquide de couleur rouge pourpre, plus ou moins intense, couleur due à l'acide permanganique. Le poids de 300 gr. de sang frais donnait la réaction du manganèse d'une manière assez marquée, pouvant être rendue plus évidente en portant la quantité de sang à 4 ou 500 gr.

Huit ans plus tard, Riche fit paraître à son tour un mémoire dé-

(1) Dans son travail contradictoire, Glénard rapporte que Burin du Buisson « a fait paraître à Lyon, en 1853, dans la *Gazette médicale*, un mémoire intitulé *Sur l'existence du manganèse dans le sang* » et il ajoute : « Par ce travail, le plus complet, le plus détaillé, l'auteur apporte de nouvelles preuves à l'appui des faits allégués par ses devanciers, les précise plus nettement et y ajoute des observations nouvelles... » Nous n'avons pu trouver aucune publication de ce genre dans la *Gazette médicale de Lyon*, de 1851 à 1854. Dans le volume paru en 1853, il y a bien un mémoire de Burin du Buisson, mais il n'y est pas question du manganèse. Il est probable que l'indication donnée par Glénard est inexacte, car Burin du Buisson n'y fait lui même aucune allusion.

(2) *Journ. Pharm. Chim.*, 3e série, t. 27, p. 284, 1855.

(3) *Ibid.*, 4e série, t. 11, p. 375, 1870.

taillé sur le manganèse du sang (1). Dans ce mémoire, le plus complet qui ait été publié sur la question, Riche expose d'abord une nouvelle méthode de recherche et de dosage de petites quantités de manganèse, basée sur l'électrolyse, puis il applique cette méthode à l'étude du sang de l'homme et de quelques animaux : bœuf, mouton, porc et cheval.

On connait le principe de sa méthode : lorsqu'on fait passer un courant électrique dans une solution faiblement acidulée de nitrate ou mieux de sulfate de manganèse, on voit apparaître la coloration rose de l'acide permanganique, puis le manganèse se dépose soit sur l'électrode positive, soit en flocons dans la liqueur, à l'état de bioxyde. Le précipité, lavé et calciné, en même temps que l'électrode de platine, se transforme en oxyde salin dont le poids permet de calculer celui du métal cherché.

A la condition d'opérer en l'absence de fer, Riche a reconnu, dans des expériences synthétiques, la possibilité de retrouver de petites quantités de manganèse à 1/2 milligr. près, limite de sensibilité de sa balance.

Pour appliquer la méthode au sang, Riche détruisait les matières organiques par calcination dans une capsule de platine, à la température la moins haute possible. Le résidu débarrassé des parties solubles dans l'eau bouillante était repris par l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur était évaporée à sec et maintenue une demi-heure à une température suffisante pour insolubiliser la silice et pour décomposer une faible quantité de chlorure de platine provenant de l'attaque de la capsule pendant l'incinération. La masse était reprise par l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, la dissolution filtrée puis mise en digestion pendant 24 h. avec du carbonate de baryum précipité. La liqueur filtrée était saturée par un léger excès d'acide sulfurique, évaporée à sec après filtration. Enfin, le résidu était repris par 15 à 20 gouttes d'acide sulfurique concentré que l'on promenait dans la capsule et que l'on maintenait pendant 1/4 d'heure vers le point où l'acide sulfurique commence à répandre des fumées. Le produit à peu près sec était repris par l'eau que l'on entretenait vers + 100° pendant quelque temps, et la liqueur jetée sur un très petit filtre était recueillie dans le creuset de platine pour être soumise au courant. Afin d'avoir une acidité convenable, la solution était saturée par quelques gouttes de potasse pure et la liqueur neutre sursaturée par 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique.

(1) *Ibid.*, 4e série, t. 27, p. 538, 1878.

Riche a trouvé :

Origine du sang.	Poids de sang analysé.	Poids de Mn^3O^4 par kilogr.
		gr
Bœuf	500gr	0,0015
—	750	0,0005
—	1308	0,0003
Mouton	500	0,0025
—	750	0,0010
—	1410	0,0005
Porc	1235	0,0015
Cheval	1375	0,0015
Femme	250	0,002
—	250	traces

c'est-à-dire des proportions de manganèse très petites, ayant pu échapper à ceux de ses devanciers qui avaient conclu négativement, faute sans doute d'une méthode de recherche assez sensible, mais tellement au-dessous, d'autre part, de celles qui avaient été indiquées par Wurzer, Millon, Hannon, Burin du Buisson, etc., qu'il est nécessaire d'admettre, dans les expériences de ces derniers, des causes d'erreur importantes, comme l'introduction de manganèse par les réactifs ou l'emploi de procédés de dosage tout à fait défectueux.

Riche s'est assuré que le bioxyde de plomb, vendu comme pur à cette époque, par les divers fabricants, contenait du manganèse et donnait encore une coloration rose faible, même après plusieurs lavages à l'acide azotique. C'est le réactif qui avait été employé par Pollacci.

Aussi Riche termine-t-il son mémoire en écrivant que le manganèse n'existe pas dans le sang « par une loi physiologique, qu'il n'en est pas un des facteurs indispensables, mais un principe accidentel, étranger; qu'il ne concourt pas, comme le fer, à la production du globule sanguin, c'est-à-dire de l'élément organique principal; qu'il n'y a pas de chloroanémie produite par le manganèse et même qu'il est loin d'être démontré, comme on l'affirme dans beaucoup d'ouvrages de médecine, que le manganèse puisse être employé avec succès en thérapeutique comme un succédané ou un adjuvant du fer ».

Cette manière de voir fut également partagée par Maumené, à la suite des recherches qu'il a publiées en 1884, sur l'existence du manganèse dans les animaux et les plantes et sur son rôle dans la vie animale (1). « Le sang, écrit-il, n'en renferme pas toujours,

(1) *C. R.*, *t.* 99, *p.* 1416, 1884.

on le sait; nous avons examiné le sang d'une femme en couche ; ni le caillot, ni le sérum de 100 gr. ne nous en ont donné trace... On doit considérer le manganèse comme un accident parmi nos éléments constitutifs ; nous le rejetons nettement du liquide vital, etc.

La médecine doit renoncer à l'emploi du manganèse comme succédané du fer... Le manganèse est un intrus dont le sang peut tolérer des traces, mais les rejette sans cesse, parce que le métal deviendrait nuisible s'il parvenait à s'y accumuler ou seulement à s'y maintenir ».

Tel était l'état de la question du manganèse du sang lorsque nous avons été conduits à nous en occuper. Une lecture attentive des travaux analysés ci-dessus, une connaissance particulière des méthodes de recherche et de dosage du manganèse acquise dans des études antérieures, enfin et surtout une série d'expériences de contrôle, nous ont fait supposer que cette question importante n'était pas résolue. Si l'on examine, par exemple, les travaux de Riche, c'est-à-dire ceux qui offrent le plus de garantie, on est frappé, à la lecture, par ce résultat singulier que la proportion de manganèse trouvée dans un même sang, bœuf ou mouton, est d'autant plus petite que le dosage porte sur une plus grande quantité de liquide. Il y a là au moins la présomption d'une erreur systématique, due sans doute à ce que les poids de sesquioxyde pesés sont très petits, d'un ordre de grandeur voisin de la limite de sensibilité de la balance utilisée pour ces dosages.

Riche s'est servi, comme on l'a vu, du carbonate de baryum pour séparer le manganèse et le fer. Cette méthode ne convient pas, d'après nos expériences, lorsqu'il s'agit de retrouver et de doser seulement de très petites quantités de manganèse en présence de quantités notables de fer : le premier métal est précipité en partie avec le second.

Nous avons fait nos expériences de contrôle avec le sulfate de manganèse et l'alun de fer ammoniacal utilisés par l'un de nous dans des recherches antérieures (1) et du carbonate de baryum que nous avons préparé bien exempt de carbonate alcalin en traitant une solution de baryte recristallisée par un courant de gaz carbonique. Le précipité a été lavé cinq fois à l'eau chaude, à l'aide de la centrifuge.

Cinq grammes d'alun de fer dans une première expérience, dix grammes dans une seconde, ont été dissous dans 100 cc. d'eau, additionnés de $0^{mgr},050$ de manganèse à l'état de sulfate et, peu à

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4, t. 11, p. 400 ; 1912.

peu, de carbonate de baryum, en agitant souvent, jusqu'à ce que le liquide soit décoloré. On a laissé déposer. Après 24 heures, le liquide séparé par centrifugation et débarrassé de baryum par l'acide sulfurique pur ne contenait que $0^{mgr},015$ de manganèse dans la première expérience et $0^{mgr},012$ dans la seconde, le métal étant dosé à l'état d'acide permanganique, comme on le verra plus loin. Une expérience témoin, effectuée en même temps, avec 10 gr. d'alun de fer seul, n'a pas donné trace de manganèse.

Riche a fait une expérience de contrôle analogue à la nôtre, avec une plus grande quantité de manganèse, mais il l'a interprétée dans un sens contraire bien qu'elle ait fourni, au fond, le même résultat. Ayant pris, $0^{gr},200$ de fer et une liqueur titrée correspondant à $0^{mgr},500$ de manganèse, il a obtenu par la pile « une coloration rose très accusée »; or, on peut lire, dans la description de sa méthode, qu'une solution de $0^{mgr},013$ de Mn^3O^4 donne « une coloration rose très nette », qu'une solution en renfermant $0^{mgr},200$ fournit un dépôt de bioxyde « non douteux » et, enfin, qu'avec $0^{mgr},500$ le dépôt « est très net » (1). En supposant que le sel de fer employé par Riche n'ait pas contenu de manganèse, il y avait donc eu une perte notable du métal recherché.

Malgré ce défaut de la méthode, il faut supposer, pour expliquer les résultats obtenus par Riche avec le sang, que ses pertes en manganèse étaient compensées et au delà par quelque cause d'erreur de sens opposé.

Plusieurs des auteurs qui, avant Riche, avaient signalé la présence du manganèse dans le sang, s'étaient servis, pour précipiter le fer, du succinate d'ammonium. Nous avons reconnu que ce réactif ne saurait, guère mieux que le carbonate de baryum, être employé pour séparer des traces de manganèse dans un liquide contenant du fer.

Le succinate dont nous nous sommes servis a été préparé en saturant par l'ammoniaque pure, jusqu'à réaction presque neutre à l'hélianthine, une solution d'acide succinique purifié antérieurement (2).

Nous avons pris, dans une première expérience, 5 gr. d'alun de

(1) Nous avons soumis à une série de vérifications la méthode électrolytique de Riche, en nous plaçant au point de vue de la recherche et du dosage de très petites quantités de manganèse. Nous avons fait varier la nature du courant, opéré en présence d'acide sulfurique, seul ou additionné de sulfate alcalin, de traces de platine, etc. Nous n'avons jamais pu atteindre la limite de sensibilité indiquée par l'auteur. Les résultats décrits par Riche se vérifient très bien, au contraire, lorsqu'on utilise des solutions dix fois plus concentrées.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. 11, p. 400, 1912.

fer et 0mgr,050 de manganèse ; la précipitation a été faite [illegible] 3 gr. d'acide succinique à l'état de sel ammoniacal. Nous n'[illegible] retrouvé seulement, dans le liquide séparé par centrifuga[illegible] évaporé à sec et calciné, 0mgr,025 de Mn. Une seconde expérie[illegible] avec un poids double d'alun de fer et aussi, par conséquent, d'[illegible] cide succinique, nous a permis de retrouver également 0mgr,[illegible] de manganèse. Enfin, dans une expérience témoin, avec 10 [illegible] d'alun de fer et 7 gr. de réactif précipitant, sans addition de man[illegible] ganèse, nous n'avons pas eu, comme il fallait s'y attendre, tra[illegible] de ce dernier métal.

Nous n'approfondirons pas les causes d'erreur qui ont pu inter[illegible] venir dans les autres recherches : à l'apport de manganèse par le [illegible] courant de chlore gazeux, déjà invoqué par Melsens contre les résultats de Millon ; ou par le bioxyde de plomb préparé autrefois, comme l'a montré Riche, il suffit d'ajouter celui dû à la plupart des autres réactifs pour expliquer, au moins en partie, les teneurs en manganèse auxquelles sont arrivés certains expérimentateurs. D'autre part, Riche n'a probablement pas perdu beaucoup de métal ; or, il n'en a trouvé qu'une proportion inférieure à 2 milligr. par litre. Il est possible, si cette proportion existe réellement, que Melsens, Glénard et ceux qui n'ont pas reconnu la présence du manganèse ont employé des réactions trop peu sensibles. Mais il n'est même pas certain, en définitive, que la petite proportion de métal dosée par Riche dans le sang ne soit pas due à ce que les causes de gain aient dépassé les causes de perte. Il était donc nécessaire de reprendre la question à l'aide d'une méthode à l'abri des critiques énumérées plus haut. Voici la description de celle que nous avons suivie.

Le sang est recueilli, au sortir de la veine, soit directement dans une capsule de platine, soit dans un flacon spécialement nettoyé et renfermant, dans le cas où le sang n'est pas immédiatement soumis à l'analyse, une quantité d'oxalate d'ammonium pur en poudre correspondant à environ un millième du poids de liquide, pour éviter la coagulation.

L'échantillon de sang, pesé dans la capsule de platine de grande dimension, est évaporé à sec dans une étuve puis calciné au four à moufle, à la température la plus basse possible. A partir de ce moment, on suit exactement les indications qui ont été données par l'un de nous pour la recherche et le dosage de très petites quantités de manganèse dans les matières organiques (1) : suita-

(1) Gabriel Bertrand, Bull. Soc. chim., 3e série, t. 9, p. 351, 1893.

tation, reprises successives des cendres par les acides chlorhydrique et sulfurique, chauffage final pour chasser les dernières traces de gaz chlorhydrique et décomposer les sels de platine.

On dissout le résidu dans l'acide nitrique étendu de trois fois son volume d'eau, en chauffant un peu, et l'on décante dans un tube jaugé. On ajoute 1 gr. de phosphate monopotassique (1), 3 ou 4 gouttes de nitrate d'agent au dixième et l'on complète le volume marqué par le trait de jauge. On se place dans de bonnes conditions de concentration en opérant sur environ 100 gr. de sang et en amenant la solution acide des cendres à 10 cc. Si l'on opère à une concentration notablement plus élevée, par exemple 4 à 5 fois et davantage, la richesse saline gêne la transformation du manganèse en acide permanganique (2) et le dosage devient inexact. Il peut même arriver, avec une concentration finale très forte, que le manganèse passe inaperçu s'il est en minime proportion. La dilution avec un ou deux volumes d'acide nitrique au quart permet, dans ce cas, de faire réapparaître la réaction du manganèse.

S'il arrivait, pour une cause ou pour une autre, dont la principale est la présence de platine, que la solution acide des cendres ne soit pas limpide, il ne faudrait pas filtrer, mais simplement laisser déposer jusqu'au lendemain, puis décanter dans un autre tube où l'on effectuerait le dosage sans avoir à changer le volume de la solution décantée.

A cause du fer et malgré la présence du phosphate acide de potassium, la solution des cendres du sang n'est pas tout à fait incolore, mais faiblement teintée de jaune. Au lieu de la chauffer lentement après addition de persulfate de potassium, il nous a semblé préférable de la porter d'abord à l'ébullition puis d'y faire tomber le réactif oxydant : l'acide permanganique se forme alors d'une manière très rapide et le virage, jamais très intense dans le cas du sang, devient plus facile à saisir.

Enfin, la coloration jaune du fer, surtout sensible à chaud, masquant en partie le rose permanganique, il est indispensable, pour obtenir des dosages colorimétriques aussi exacts que possible, d'opérer les comparaisons avec des liqueurs titrées de sulfate de manganèse additionnées d'une proportion convenable d'alun de fer et de phosphate de potassium.

Nous avons pris les précautions les plus minutieuses, au cours

(1) *Ibid.*, t. 11, note p. 496.

(2) Il en est de même, comme nous l'avons reconnu, lorsqu'on se sert de la méthode d'oxydation électrolytique.

de nos recherches, pour éviter les contaminations par des su tances manganésifères : le matériel a été lavé autant de fois qu' fallu à l'acide chlorhydrique concentré et chaud ; nous avons attention à ce que des poussières, comme celles de rouille, pro nant des fourneaux, ne puissent tomber dans les capsules ; en tous les réactifs ont été purifiés au point de ne donner auc trace de réaction du manganèse, même en opérant sur des qu tités 10 à 50 fois plus grandes que celles mises en usage dans seule expérience.

Les expériences de contrôle suivantes donneront une idée d valeur de la méthode employée.

Nous avons d'abord incinéré 25 gr. de saccharose pur en p sence de $0^{gr},500$ de chlorure de sodium pur et d'une très pe quantité de sulfate de manganèse. Nous avons pu retrouver d les cendres exactement la première fois les $0^{mgr},100$ et la seco fois les $0^{mgr},010$ de manganèse que nous avions introduits.

En nous servant du sang de bœuf, dans lequel, on le verra loin, on ne trouve pas de manganèse lorsqu'on opère dans les ditions où nous nous sommes placés, 100 gr. de sang seul fourni des cendres dont la solution acide, faiblement teinté jaune, ne virait pas par le persulfate de potassium, tandis qu'a addition de $0^{mgr},050$ de manganèse à l'état de sulfate, avant l'i nération, le virage correspondait à $0^{mgr},047$ de métal introduit

Voici maintenant, rassemblés en un tableau, les résultats nous avons obtenus. Lorsque nous n'avons pas trouvé de ma nèse, nous nous sommes assurés que cela n'était pas dû à que circonstance empêchante en ajoutant $0^{mgr},005$ de manganè l'essai et en recommençant l'oxydation par le persulfate : il toujours eu alors formation d'une quantité appréciable d'acide manganique et virage net de la liqueur. Nous pensons que avait eu $0^{mgr},003$ de manganèse dans l'échantillon de sang an nous aurions déjà eu une réaction positive ; c'est pourquoi, le tableau, les résultats négatifs sont exprimés par une limite.

Origine du sang.	Poids du sang analysé.	Poids de manganèse, en milligramme, tr dans l'échantillon.	dans un litre d
Homme (mélange de plusieurs sangs)..	50^{gr}	0,000 c.-à-d. $<$ 0,002	0,00 c.-à-d. $<$
Id.....	73	id.	id.
Id.....	100	0,002	0,02
Mouton.....	100	0,006	0,06
Cheval.....	80	0,002	0,02
—	100	0,002	0,02

Origine du sang.	Poids du sang analysé.	Poids de manganèse, en milligrammes, trouvé : dans l'échantillon.	dans un litre de sang.
Bœuf	100	0,000 c.-à-d. < 0.002	0.00 c.-à-d. < 0,02
—	100	id.	id.
Porc	100	0,002	0,02
—	100	0,000 c.-à-d. < 0,002	0.00 c.-à-d. < 0,02
Lapin	40	id.	id.
—	63	id.	id.
—	89	id.	id.
—	100	id.	id.
Phoque	50	id.	id.
Poule	80	id.	id.
Canard	83	id.	id.

Nous avons cherché, dans le cas du sang de mouton, quelle partie, globules ou plasma, pouvait renfermer la plus grande proportion de manganèse. Dans une expérience préliminaire, nous avons opéré simplement sur le liquide et le dépôt obtenus par une puissante centrifugation. Dans une seconde expérience, nous avons, en outre, lavé les globules à quatre reprises différentes avec une solution de chlorure de sodium pur à 9 gr. par litre, en centrifugeant chaque fois. Nous avons trouvé :

	Poids de sang analysé.	Poids de Mn trouvé.	Manganèse par litre de sang.
		mgr.	mgr.
Plasma Exp. I	100	0.00	0.00
Plasma Exp. II	81	0.04	0.05
Globules Exp. I	100	0.02	0.02
Globules Exp. II	81	0.02	0.02

Comme, dans la seconde de ces expériences, le lavage avait été poussé assez loin pour que les globules renfermassent moins d'un centième de leur poids de plasma, il est certain que la manganèse aussi, bien dans les éléments cellulaires que dans la partie liquide du sang, mais en proportion 2 à 3 fois plus petite, il est fort probable que le manganèse des globules entre dans la composition de leur matière colorante, car nous l'avons dosé sur une trace du métal dans 1 gr. d'hémoglobine de sang de cheval, purifiée par quatre cristallisations successives et ne renfermant dans des conditions expérimentales ou (mgr. 0.1) de manganèse avait été facilement reconnu.

On voit, en résumé, que si le manganèse existe dans le sang de l'homme et des animaux supérieurs, il est en proportions beaucoup plus petites que certaines recherches avaient pu, jusqu'ici, le

faire supposer. Nous estimons que, dans nos expériences, une quantité absolue de 2 à 3 millièmes de milligr. ne nous aurait pas échappé et, d'autre part, que les chiffres des dosages ont dû être exacts à cette quantité près. Dans les neuf espèces de sang que nous avons examinés, appartenant à l'homme ou à des animaux supérieurs, il n'y a donc qu'une proportion de manganèse inférieure à un dixième et même généralement à un vingtième de milligramme par litre, répandue surtout dans la partie liquide ou plasma.

Il reste à savoir si ce manganèse est un élément passif et inutile ou, au contraire, un élément indispensable au fonctionnement de l'organisme ; c'est ce que nous nous proposons maintenant de rechercher.

N° 100. — Présence de l'amygdonitrileglucoside dans le *Photinia serrulata* Lindl. ; par M. H. HÉRISSEY.

(24.5.1912).

Le *Photinia serrulata* Lindl. est un arbuste appartenant à la famille des Rosacées, tribu des Pirées. Les divers organes de cette plante, broyés en présence de l'eau, peuvent fournir, par distillation, une liqueur riche en acide cyanhydrique. Guignard (1), en 1906, a longuement étudié le *P. serrulata* à ce dernier point de vue ; il a dosé les quantités d'acide cyanhydrique produites par des exemplaires différents à une même époque de l'année, et, d'autre part, les variations de l'acide cyanhydrique provenant d'un même exemplaire aux différentes saisons, il a comparé les divers organes de la plante, au point de vue de leur teneur en principe cyanogénétique, etc...

J'ai tenté d'isoler à l'état pur le principe cyanhydrique contenu dans le *P. serrulata*, principe que les expériences de Guignard montraient devoir se rencontrer dans cette plante en proportion parfois relativement considérable ; cette proportion se rapproche en effet de celle qu'on trouve dans le Laurier-cerise, dont j'ai isolé antérieurement la *prulaurasine* (2).

540 p. de feuilles fraîches ont été détachées le 13 mars 19[illegible] à l'aide de ciseaux, d'un exemplaire de *P. serrulata* du Jardin [illegible] l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris ; il s'agissait de feu[illegible]

(1) *C. R.*, t. **143**, p. 453 ; 1906.

(8) *C. R.*, t. **141**, p. 959 ; 1905 ; *Journ. de Pharm. et de Chim.* (6), t. [illegible] p. 5 ; 1912.

de l'année précédente, destinées à tomber dans un intervalle de temps plus ou moins rapproché, et on n'a pris aucune des jeunes feuilles rougeâtres sortant des bourgeons en train de s'entr'ouvrir (1). Elles ont été traitées entières, immédiatement, par 5.400 cc. d'alcool à 85° C bouillant, pendant environ vingt minutes, en présence de 5 gr. de carbonate de calcium précipité et bien lavé ; après refroidissement et décantation du liquide, les feuilles ont été broyées, puis traitées de nouveau à l'ébullition par le même liquide, le premier traitement ayant eu seulement pour but d'en *fixer* la composition immédiate ; on a laissé refroidir, exprimé et repris le marc par 2.700 cc d'alcool à 85 C neuf.

Les liqueurs alcooliques séparées de ce dernier traitement ont été réunies aux premières et toutes ont été distillées en présence de carbonate de calcium précipité et lavé ; on a terminé sous pression réduite, jusqu'à concentration en extrait mou. Celui-ci a été repris à chaud par 500 cc. d'alcool à 95 C. Après vingt-quatre heures de refroidissement, la solution alcoolique a été filtrée, puis évaporée. L'extrait résiduel a été soumis à trois reprises successives par l'éther acétique hydraté (250 cc. à chaque reprise), à l'ébullition à reflux. Les liqueurs éthérées refroidies ont été réunies et distillées ; elles ont laissé un résidu qui a été repris par 100 cc. d'eau, on a filtré et agité la solution aqueuse à trois reprises différentes avec de l'éther ordinaire ($1^{vol},5$ chaque fois). Finalement, cette solution aqueuse a été évaporée à sec sous pression réduite et l'extrait a été repris à l'ébullition à reflux par 100 cc. d'éther acétique anhydre. La solution obtenue après refroidissement et filtration n'a laissé déposer aucun produit cristallisé, même après addition de 3 vol. d'éther ordinaire sec ; il s'était seulement déposé une faible quantité d'un sirop jaunâtre. Sans s'occuper de ce dernier, les liqueurs ont été évaporées ; elles ont laissé un résidu presque incolore, facilement cristallisable qui a été traité à plusieurs reprises successives par 100 cc., chaque fois, de chloroforme bouillant. Par refroidissement, ces diverses reprises ont laissé surnager un produit incolore, très bien cristallisé, qui a été recueilli et séché à l'air ; on en a obtenu environ $0^{gr},35$, quantité bien suffisante pour l'identification, mais qui aurait d'ailleurs pu être légèrement augmentée en multipliant les traitements par le chloroforme.

(1) Ces indications ne sont pas superflues. Elles peuvent être, en effet, d'une certaine importance ; car il n'est pas impossible que les résultats trouvés au sujet de la nature même du principe générateur d'acide cyanhydrique puissent varier d'une saison à l'autre.

Le point de fusion du produit est peu net, mais il est, en tout cas, très supérieur à celui de la prulaurasine.

Le pouvoir rotatoire trouvé est celui de l'amygdonitrileglucoside :

$$\alpha_D = -26^\circ,43 \, (v = 25^{cc}, l = 2, p = 0^{gr},2128, \alpha = -27' = -0^\circ,45)$$

Ce pouvoir rotatoire s'est montré constant, même après plusieurs heures de dissolution.

7 cc. de solution ($\alpha = -27'$, $l = 2$), contenant $0^{gr},0595$ de produit ont été additionnés de 1 cc. de solution de baryte sensiblement $\frac{N}{20}$. Après environ vingt minutes à la température ordinaire, la solution obtenue donnait $\alpha = -46'$ ($l = 2$) ; après vingt heures, on a trouvé : $\alpha = 47' = -0^\circ.783$, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = \frac{-0,783 \times 8}{2 + 0,0595} = -52^\circ,63$ sensiblement égal à celui de la prulaurasine. Or, il est bien connu que l'amygdonitrileglucoside est isomérisé en prulaurasine par les alcalis très dilués.

$0^{gr},0993$ de produit traités par 2 cc. d'acide chlorhydrique concentré ont fourni un corps cristallisé (acide phénylglycolique) qui, isolé par l'éther du produit de la réaction et redissous dans l'eau (10 cc.), donnait une solution déviant à gauche le plan de la lumière polarisée ($\alpha = -36'$, $l = 2$). Le produit, après isomérisation préalable par la baryte, donnait également de l'acide phénylglycolique, mais ce dernier était inactif.

Enfin, sous l'influence de l'émulsine, le produit isolé du *Photinia* s'est dédoublé en donnant de l'acide cyanhydrique qui a été caractérisé par la réaction du bleu de Prusse, de l'aldéhyde benzoïque qui a été caractérisé à l'état de phénylhydrazone et enfin, du sucre réducteur. $0^{gr},1276$ de glucoside ont fourni $0^{gr},0740$ de ce dernier, exprimé en glucose, soit 57,99 0/0 (théorie pour l'amygdonitrileglucoside : 61,01 0/0).

Tous les résultats qui précèdent montrent bien que le principe isolé du *P. serrulata* n'est autre que ce dernier glucoside. C'est la troisième fois, à ma connaissance, qu'on isole ce principe du règne végétal : il a été trouvé la première fois par moi-même dans le *Cerasus Padus* Delarb. (1) et, la seconde fois, par Power et Moore (2), dans l'écorce de *Prunus serotina Ehr.* L'amygdonitrileglucoside est vraisemblablement accompagné dans le *Photinia ser-*

(1) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. 26, 194-198 ; 1907.
(2) *Pharm. Journ.*, t. 82, p. 197 ; 1909.

rulata d'autres principes dédoublables par l'émulsine. J'ai soumis en effet à l'action de ce dernier ferment, après redissolution dans l'eau, l'ensemble de tous les résidus extractifs non cristallisés, obtenus à partir du traitement par l'éther acétique hydraté. L'*indice de réduction enzymolytique* (1), au cours de l'action de l'émulsine, a été trouvé égal en moyenne à 369, beaucoup plus voisin par conséquent de celui de la prulaurasine (359) que celui de l'amygdonitrileglucoside (577). L'existence de la prulaurasine est donc possible dans le *P. serrulata*; elle ne saurait d'ailleurs être démontrée d'une façon absolue que par l'extraction de ce principe à l'état de pureté.

(Laboratoire de Pharmacie galénique de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.)

BIBLIOGRAPHIE

Conférences de Chimie minérale (les métaux), par **Marcel GUICHARD**, maitre de conférences à la Faculté des Sciences de Paris. — Un volume in-8° autographié, de 320 pages et 96 figures, publié par l'association amicale des Élèves et Anciens Elèves de la Faculté des Sciences.

Ce volume est la reproduction des conférences faites par l'auteur en 1911 aux candidats au certificat de chimie générale, sur les métaux et leurs dérivés. Sa publication sera d'autant plus appréciée que les ouvrages élémentaires sur cette question sont peu nombreux.

Ne pouvant, dans un petit nombre de leçons, faire une étude détaillée et systématique des différents métaux, l'auteur a préféré, avec raison, se borner à noter les points essentiels de leur histoire. Il s'est particulièrement attaché à mettre en évidence les réactions permettant de parcourir les différents degrés d'oxydation (par exemple, pour le manganèse, le chrome, etc.) ou à décrire telle propriété pouvant servir d'illustration à une loi générale qui se trouve développée à ce propos : c'est ainsi que sont envisagés successivement la loi des phases, la cristallisation des solutions,

(1) Em. Bourquelot, *Journ. de Pharm. et de Chim.* (7), t. 2, p. 244 ; 1910

les mélanges surfondus et les verres, les propriétés thermiques, micrographiques ou électriques des alliages, les actions de contact, etc. Les réactions, souvent assez compliquées, mises en œuvre dans les traitements métallurgiques, dans la préparation ou la purification des sels, sont analysées avec beaucoup de soin et résumées dans des schémas très expressifs. Enfin les élèves studieux, désireux d'acquérir sur les différentes questions traitées des connaissances plus approfondies, trouveront des indications bibliographiques judicieusement choisies, se rapportant aux mémoires les plus importants.

Très clairement rédigé, toujours très élémentaire et pouvant être facilement compris, même par des élèves ne possédant aucune instruction spéciale, cet ouvrage sera certainement apprécié comme il le mérite et contribuera, nous en sommes convaincu, à fixer l'attention des jeunes chimistes sur la chimie des métaux, souvent trop sacrifiée au profit de celle des métalloïdes ou des combinaisons organiques. E. RENGADE.

Eaux douces et eaux minérales. — Eaux, eaux minérales, naturelles et artificielles. Analyse chimique. Analyse bactériologique, par **F. DIÉNERT**, chef du service de surveillance des eaux d'alimentation de Paris. — Un volume de la collection des *Manuels pratiques d'analyses chimiques*, publiés sous la direction de MM. F. BORDAS et E. ROUX. — BÉRANGER, éditeur, Paris et Liège, 1912.

Depuis un certain nombre d'années, et grâce aux travaux des hydrologistes de tous les pays, s'appuyant sur les travaux de Pasteur, l'analyse des eaux s'est complètement transformée et a emprunté des voies tout à fait nouvelles qui ne dépendent plus seulement de la chimie. Cette dernière science, en effet, malgré la précision de ses méthodes, est insuffisante dans l'appréciation et le contrôle de la qualité des eaux ; « elle doit être complétée par l'analyse bactériologique qui est, sinon plus, au moins aussi précise qu'elle. » Ajoutons qu'elle est actuellement aussi nécessaire pour garantir aux habitants des grandes agglomérations une alimentation d'eau saine et exempte de toute nocivité.

C'est ce que M. Diénert, spécialiste d'ailleurs autorisé dans la matière, fait ressortir avec raison dans l'ouvrage que nous signalons aujourd'hui. Après avoir indiqué les définitions des divers

types d'eaux et les opérations analytiques régulières et facultatives, telles qu'elles ressortent des Congrès de Genève de 1908 et de Paris de 1909, il donne la technique à suivre dans la recherche des altérations et des falsifications des eaux, ainsi qu'un résumé de la législation qui les régit. L'auteur aborde ensuite, dans la seconde partie, l'analyse chimique proprement dite des eaux « dites de table » et des eaux « dites minérales », l'examen physique et physico-volumétrique et les analyses et recherches bactériologiques et micrographiques de ces mêmes eaux. Il complète cette partie par un chapitre consacré aux méthodes d'investigations sur le terrain même des sources par l'emploi de la fluorescéine, de la levure de bière ou d'autres bacilles et termine par l'étude de l'interprétation des analyses et de la classification des eaux minérales dont il donne de nombreux tableaux d'analyses. Enfin suivant l'habitude prise dans ces manuels et qui justifie d'ailleurs leur rédaction, le volume comporte également une partie très copieuse consacrée aux lois, décrets et règlements concernant les eaux de table et les eaux minérales.

On trouve dans l'ouvrage de M. Diénert, malgré ses dimensions forcément restreintes, les indications nécessaires et suffisantes pour l'étude des eaux, telle que la comporte nos récentes acquisitions scientifiques et les exigences législatives modernes. Son livre sera donc consulté avec profit par les analystes nombreux qui sont appelés, d'une façon officielle ou non, à donner leur avis sur la valeur hygiénique ou thérapeutique d'une eau.

A. HÉBERT.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur la densité du sucre liquide et de ses solutions aqueuses ; F. SCHWERS (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 225-238 ; 10.1911). — Le sucre a pu être fondu sans déc. sous une couche d'huile de paraffine. A l'état surfondu on trouve : $D_4^{14.55} = 1,51966$; $D_4^0 = 1,51915$; $D_4^{14} = 1,51756$; $D_4^{20.55} = 1,51663$; $D_4^{33.75} = 1,51245$; $D_4^{45.85} = 1,50605$; $D_4^{59} = 1,49812$; $D_4^{77.85} = 1,48493$; $D_4^{101.55} = 1,4679$; $D_4^{114.7} = 1,45846$. Ces nombres montrent qu'entre 40 et 115° la dilatation du sucre liquide est environ 4 fois plus grande que celle du sucre solide ; elle diminue rapidement au-dessous de 40°, pour devenir égale à celle du sucre

solide entre 15 et 20° ; entre 0° et — 15° elle lui est nettement inférieure. Ce changement dans la dilatation est à rapprocher du fait que le sucre surfondu conserve une fluidité relative jusqu'à 35°. Si l'on admet que le changement de volume qu'un liquide subit par la chaleur est la résultante de deux actions inverses de l'élévation de T (l'accroissement de force vive qui provoque une expansion de volume et la dépolymérisation partielle des complexes moléculaires qui a pour effet de diminuer le volume) et si l'on compare les courbes de dilatation du sucre liquide et de l'eau, on est conduit à admettre que l'eau possède un degré de polymérisation plus élevé qu'on ne lui assigne d'ordinaire et supérieur à celui du sucre. La contraction des sol. aq. de sucre est voisine de celle des mélanges de glycérine et d'eau ; elle est maximum et atteint 3 0/0 environ pour une sol. à 70 0/0 de sucre. P. CARRÉ.

Etudes sur la configuration des systèmes annulaires ; J. BŒSEKEN et A. VAN ROSSEM (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 392-406; 12.1911). — La conductibilité des sol. aq. d'ac. borique est augmentée par la présence de la glycérine, de la penta-érythrite de la pyrocatéchine et du pyrogallol ; le glycol, le phénol et la résorcine n'ont pas d'action ou plutôt causent une diminution de la conductibilité. L'exaltation de la conductibilité, peut s'expliquer, comme celle du pouvoir rotatoire, par la formation de systèmes annulaires du type $\begin{matrix} C\text{-}O \\ | \\ C\text{-}O \end{matrix}\!\!>\!B.OH$. P. CARRÉ.

Action chimique de l'eau de Seltz sur l'alliage métallique des têtes de siphon; A. BARILLÉ (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 390-396 ; 11.1911).

Action chimique des acides organiques sur le fer-blanc des boites de conserve; A. BARILLÉ (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 396-397 ; 11.1911).

Sur trois carbures saturés normaux : tétratriacontane et hexatriacontane ; A. GASCARD (*C. R.*, t. **153**, p. 1484 ; 12.1911). — Le *triacontane* $C^{30}H^{62}$, écailles brillantes (C^6H^6) F. 65°,2-65°,5 ; le *tétratriacontane* $C^{34}H^{70}$, écailles (C^6H^6) F. 73°,2 et l'*hexatriacontane* $C^{36}H^{74}$, lamelles brillantes F. 76°, ont été prép. par l'action de Na sur les iodures normaux en C^{15}, C^{17} et C^{18}. L'*iodure de pentadécyle*, écailles (alcool. aq.) F. 24°,5 a été obtenu au moyen de

l'*alc. pentadécylique* F. 44° provenant lui-même du palmitate de pentadécyle qui se forme quand on chauffe le palmitate d'Ag avec I à 110-120°. L'*iodure d'heptadécyle*, lamelles F. 33°,6 a été prép. de même à partir du stéarate d'Ag par l'intermédiaire du *stéarate d'heptadécyle*, lamelles (alcool absolu) F. 64°,7 et de l'*alc. heptadécylique*, écailles F. 54°. L'*iodure d'octadécyle* f. à 33°,5.

P. CARRÉ.

Action de la potasse caustique sur les alcools primaires ; préparation des acides correspondants ; M. GUERBET (*C. R.*, t. **153**, p. 1487 ; 12.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 164,243.

P. CARRÉ.

Sur les amides hypochloreux ; E. BOISMENU (*C. R.*, t. **153**, p. 1482 ; 12.1911). — De même que les amides bromées et iodées (voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 558) les amides chlorées obtenues par l'action de ClOH sur les amides sont des amides mixtes de ClOH. Suivant les proportions d'amide et d'eau employées on obtient des amides mono-hypochloreux ou di-hypochloreux ; ces dernières sont des liq. très instables qui se transforment en amides mono-hypochloreux par action de l'amide corresp. On a préparé la formiamide, l'acétamide et la propionamide dichlorées.

P. CARRÉ.

Ethérification catalytique, par voie humide, des acides bibasiques; J. B. SENDERENS et **J. ABOULENC** (*C. R.*, t. **153**, p. 881 ; 11.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 84. Les auteurs démontrent le rôle catalyseur de SO^4H^2, de SO^4KH, et $(SO^4)^3Al^2$ dans l'éthérification des ac. malonique, succinique et oxalique. Le R^1 en éther augmente avec le poids mol. de l'alcool forménique employé.

P. CARRÉ.

Sur l'acide lactarinique, acide céto-stéarique retiré de quelques champignons du genre Lactarius ; J. BOUGAULT et **CHARAUX** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 337-343 ; 10.1911).

Sur l'acide lactarinique, acide céto-stéarique retiré de quelques champignons du genre Lactarius ; J. BOUGAULT et CHARAUX (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 489-492 ; 12.1911). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 310).

Sur quelques propriétés de l'acroléine monobromée ; **LESPIEAU** (*C. R.*, t. **153**, p. 951 ; 11.1911). — L'action de l'hydrazine sur l'acroléine monobromée fournit du pyrazol et son dér. monobromé F. 97°. HCN ne paraît pas réagir sur l'acroléine monobromée, mais en présence d'une trace de KCN donne un nitrile que l'hydrolyse transforme en *acide* $CH^2=CBr.CHOH.CO^2H$, crist. (C^6H^6), F. 119-120° ; *éther éthylique*, $Eb_{750}=216-217°$; *dér. dibromé* d'addition $CH^2Br.CBr^2.CHOH.CO^2H$, crist. (C^6H^6) F. 140-141°. Les queues de distillation de l'acroléine monobromée, préparée selon les indications de Piloty et Stock (*Bull.* (3), t. **20**, p. 650) renferment une substance paraissant être le tribromo-2.3.3-propanal, car il fixe HCN pour donner un *acide tribromé*, crist. (C^6H^6 ou ligroïne), F. 140°, probablement $CHBr^2.CHBr.CHOH.CO^2H$.

P. CARRÉ.

Application de la méthode biochimique au Kalmia latifolia et obtention d'un glucoside ; **Em. BOURQUELOT** et **Mlle A. FICHTENHOLZ** (*C. R.*, t. **153**, p. 1500-1502; 12.1911). — Les feuilles fraîches de *Kalmia latifolia* contiennent du saccharose et un glucoside hydrolysable par l'émulsine. Ce glucoside se présente en fines aig. blanches feutrées, à saveur sucrée, puis amère. Il fond à 150° ; à peine sol. dans H^2O froide, il se dissout assez bien dans l'eau chaude, très bien dans l'alcool et l'éther acétique. $\alpha_D=-59°,1$. Les sol. aq. se colorent en rouge par Fe^2Cl^6. Le sucre contenu dans ce glucoside est du glucose.

ARTHUS.

Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène (XVI). **Recherches quantitatives sur l'introduction d'un deuxième atome d'halogène dans les benzènes monohalogénés** ; **A. F. HOLLEMAN** et **T. VAN DER LINDEN** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 305-380 ; 10.1911). — *Chloruration de C^6H^5Cl.* L'application de l'analyse thermique aux mélanges synthétiques d'*o*-, de *m*- et de *p*-dichlorobenzènes, et aux mélanges obtenus par chloruration de C^6H^5Cl, montre que l'on obtient 65,6 à 67 0/0 de dér. *para*, 29,4 à 30 0/0 d'*ortho* et 4 à 5 0/0 de *méta*, lorsque la chloruration est effectuée en présence de $AlCl^3$; et 54 à 55,8 0/0 de *para*, 38,6 à 39,7 0/0 d'*ortho*, et 4,8 à 5,6 0/0 de *méta*, quand la chloruration est faite en présence de $FeCl^3$. Les auteurs donnent pour les comp. purs les constantes suivantes : *o-dichlorobenzène*, F. — 17°,6, $Eb_{14}=65°,8$, $Eb_{760}=179°$, $n_D^{17}=1,5532$, $D^{19,1}=1,3039$; *m-dichlorobenzène*, F. — 24°,8, $Eb_{20}=66°$, $Eb_{760}=172-173°$, $n_D^{17}=1,5480$, $D^{25}=1,2835$; *p-dichloro-*

benzène, F. 52°,6, Eb_{760} = 173°. L'eutectique *ortho-para*, F. — 23°,4, correspond à 85 0 0 environ d'*ortho* ; les branches *para* des courbes *ortho-para* et *méta-para* se confondent sur un même système de coordonnées. L'élimination de C^6H^5Cl mélangé aux dichlorobenzènes peut se faire en agitant avec SO^4H^2 à 95,2 0 0 ; si la conc. de SO^4H^2 augmente de 0,5 0 0 il attaque aussi les dichlorobenzènes. Le *m*-dichlorobenzène, dont la formation par chloruration directe était jusqu'à présent regardée comme douteuse, a été isolé par cryst. fractionnée des sels de Ba, des sulfochlorures et des sulfamides du mélange des 3 isomères. *p-Dichlorobenzène-sulfonate de Ba*, tables rhombiques 1 Aq ; *sulfochlorure* F. 36°,8 ; *sulfamide*, aig. eau F. 185-186°. *o-Dichlorobenzène-p. ?-sulfonate de Ba*, aig. 3 Aq ou tables hexagonales 2 Aq, se transf. l'un dans l'autre par amorçage convenable ; *sulfochlorure*, cryst. F. 22°,4 ; *sulfamide*, aig. eau F. 140°. *m-Dichlorobenzène-p. ?-sulfonate de Ba*, tables hexagonales 1 Aq ; *sulfochlorure* F. 54°,6 ; *sulfamide*, aig. F. 182°. *Chloruration de C^6H^5Br*. La chloruration en présence de $AlCl^3$ fournit 57,2 à 64,8 0 0 de dér. *para*, 29,8 à 34,7 0 0 d'*ortho* et 5,4 à 8,1 0 0 de *méta* : en présence de $FeCl^3$, il se forme 50,9 à 52,5 0 0 de *para*, 41,5 à 42 0 0 d'*ortho* et 6 à 7,1 0 0 de *méta* ; les résultats sont beaucoup plus réguliers avec $FeCl^3$ comme catalyseur qu'avec $AlCl^3$. *o-Chlorobromobenzène*, F. — 12°,1, Eb_{761} = 199°. *Bromuration du chlorobenzène*. Avec $AlCl^3$ comme catalyseur il se forme 74,9-78,1 0 0 de dér. *para*, 11,2-15,3 0 0 d'*ortho* et 8,8-13,3 0 0 de *méta* : en présence de $FeCl^3$, on obtient 87,1-87,7 0 0 de *para*, 10,9-11,4 0 0 d'*ortho* et 1,2-1,7 de *méta*. Contrairement, à ce qui se passe pour la chloruration du chloro- et du bromobenzène, l'emploi de Al comme catalyseur dans la bromuration favorise donc la formation des isomères *ortho* et *méta*, l'emploi de Fe celle du dér. *para*. *Bromuration du bromobenzène*. En présence de $AlCl^3$ on obtient 61-70,7 0 0 de *p*-dibromobenzène F. 86°,7 ; 8,3-10,4 0 0 d'*ortho*, F. 6°,7, Eb. = 221°, n_D^{17} = 1,612 ; et 19,5-30,1 0/0 de *méta* ; avec $FeCl^3$ il se forme 84,4-85,1 0 0 de *para*, 13,1-13,7 0/0 d'*ortho* et 1,8-1,9 de *méta*. L'eutectique *ortho-para* se solidifie à + 0°,3 et renferme environ 88 0 0 d'*ortho*. C^6H^5Br est séparé des dibromobenzènes par agitation avec SO^4H^2 à 95 0 0.

P. CARRÉ.

L'action catalytique. Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts ; J. BŒSEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 30, p. 381-391 ; 12.1911). — Voir *Bull.* 4, t. 9, p. 161. — La réaction de SO^2Cl^2 sur C^6H^6, en présence de $AlCl^3$, fournit surtout

de l'ac. benzène-sulfinique et C^6H^5Cl avec une petite quantité d'ac. benzène-sulfonique et de benzène-sulfone. Le toluène donne une proportion plus grande d'ac. sulfonique que C^6H^6, mais il fournit aussi beaucoup de chlorotoluène et d'ac. toluène-sulfinique. L'anisol ne donne pas de dér. de l'ac. *o*- ou *p*-anisylsulfonique mais du chloro-anisol et du *dianisylsulfoxyde*, prismes (acétate d'éthyle) F. 96°. SO^2Cl^2 se trouve donc à la fois, dans ces réactions, activé et dissocié suivant : $SO^2Cl^2 \rightleftarrows SO^2 + Cl^2$. Le pentachloro-éthane se comporte d'une manière analogue ; les atomes de Cl peuvent être activés et la mol. peut être dissociée, les produits de dissociation $C^2Cl^4 + HCl$ n'attaquent pas le C^6H^6 lorsqu'on opère en sol. benzénique. Les composés résultant de la condens. de C^2HCl^5 avec C^6H^6 en présence de $AlCl^3$ n'ont pu être purifiés. Sous l'influence de $AlCl^3$ le chloral paraît se dissocier en CCl^2, CO et HCl. Ces fragments peuvent agir séparément ou se combiner en formant des produits différents C^2Cl^4, C^2HCl^5, COHCl, tous ces composés et le chloral lui-même pouvant se condenser avec C^6H^6. A basse T le produit principal formé par condens. du chloral avec C^6H^6 est le composé $C^6H^5CCl^2COH.HCl$, $Eb_{20} = 152°$, déjà obtenu par Combes (*Bull.* (2), t. **41**, p. 382) ; vers 55° il se produit un dégagement abondant de CO et une petite quantité de diphénylméthane.

P. CARRÉ.

Sur quelques amines aromatiques secondaires en relation avec la di-isopropylamine ; M. C. de LEEUW (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 239-269 ; 10.1911). — La basicité des amines du type $NH[CH(R)^2]^2$, avec $R = CH^3$ ou C^6H^5, est d'autant plus faible que le nombre des groupements C^6H^5 est plus grand. — *α-Phényléthylisopropylamine* $CH^3.CH(C^6H^5).NH.CH(CH^3)^2$ (α-phényléthylamine $+ C^3H^7I$), liquide incolore mobile, F. 26°, $Eb_{20} = 92°$; $D_4^{14} = 0,905$, $n_D^{14} = 1,4996$; *chlorhydrate*, crist. (eau) F. 235°,5, ce dernier traité, à froid, par NO^2Na donne le *nitrite* corresp., crist. (éther acétique) F. 122° (déc.), sol. eau, alcool et C^6H^6, se déc. en sol. aq. à chaud avec production de *nitrosophényléthylisopropylamine* $C^{11}H^{16}ON^2$, liquide jaunâtre, $Eb_{19} = 161°,5$-$162°,5$, $D_4^{15,7} = 1,034$, $n_D^{15,7} = 1,56257$; *picrate*, crist. jaunes (C^6H^6) F. 157°,5 ; l'action du chlorure de picryle sur la phényléthylisopropylamine donne des produits résineux dont il n'a pu être retiré que le *chlorhydrate* corresp. et du picrate d'éthyle F. 80°,5-81° ; le chlorure d'acétyle paraît donner un dér. acétylé. Le meilleur procédé de prép. de l'α-phényléthylamine consiste à déc. par HCl conc. l'*α-phényléthylformiamide* F. 47°, $Eb_{22} = 184°,5$-$186°$ obtenue en chauffant l'acé-

tophénone avec le formiate d'Am à 190-195°. *Di-(α-phényléthyl)-amine* $NH[CH(C^6H^5)CH^3]^2$ (α-phényléthylamine + bromure d'α-phényléthyle), *chlorhydrate* F. 240°, paraît donner avec NO^2Na une nitrosamine en crist. jaunes. *Diphénylméthylisopropylamine* $(C^6H^5)^2CH.NH.CH(CH^3)^2$ (diphénylméthylamine + $(CH^3)^2CHI$), F. 11°,5, Eb_{19} = 173°, Eb_{25} = 181°,5-182°, D_4^{13} = 1,001, n_D^{14} = 1,56015; *chlorhydrate* (1 Aq), crist. incolores F. 213°,5-214°, déc. par l'eau; *nitrite*, crist. cubiques (C^6H^6) F. 107° (déc.) ; *dér. nitrosé* $C^{16}H^{18}ON^2$, crist. jaunâtres (ligroïne) F. 82°,5; *picrate*, aig. (C^6H^6) F. 189-190° ; l'action du chlorure de picryle sur la diphénylméthylisopropylamine n'a pas donné de produits crist. ; le chlorure d'acétyle donne le *dér. acétylé*, crist. (ligroïne) F. 89°,5. *Diphénylméthyle - α - phényléthylamine* $(C^6H^5)^2CH.NH.CH(C^6H^5)CH^3$ (α-phényléthylamine + bromure de diphénylméthyle), liquide incolore, très épais, Eb_{19} = 234°,5-235°, $D_4^{13.6}$ = 1,060, $n_D^{13.6}$ = 1,59824; *chlorhydrate*, crist. (alcool) F. 232°,5-234°, déc. par l'eau ; le *nitrite* n'a pu être isolé sans doute parce qu'il se déc. rapidement en *dér. nitrosé*, crist. (ligroïne) F. 80°,5 ; *picrate*, aig. jaunes (C^6H^6) F. 184°,5; *dér. acétylé* non crist. *Dibenzhydrylamine* $NH[CH(C^6H^5)^2]$, (Friedel et Balsohn, *Bull.* (2), t. **33**, p. 587) ; *chlorhydrate*, crist. (éther) F. 200-202° (déc.), n'a pas donné de nitrite ni de dér. nitrosé ; *picrate*, aig. (C^6H^6) F. 203°,5 (déc.); la dibenzhydrylamine ne réagit pas sur le chlorure de picryle ; avec le chlorure d'acétyle elle forme un *produit d'addition*, crist. blancs F. 191-192° (déc.). *Bromure d'α-phényléthyle* $CH^3CH(C^6H^5)Br$ (alcool α-phényléthylique + HBr), Eb_{23} = 99-100° ; l'alcool α-phényléthylique a été prép. en réduisant l'acétophénone par l'alcool et Na ou Ca, ou par Al, il se forme en même temps la pinacone corresp. F. 122-123°, que l'on opère en milieu acide ou alcalin. P. CARRÉ.

Action du brome sur le nitroso-4-phénol, le dibromo-2.6-nitroso-4-phénol et le nitroso-6-m-crésol ; H. VAN ERP (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 270-304 ; 10.1911). — L'action de Br en excès, en milieu aq. ou alcoolique, sur le nitroso-4-phénol [illegible] en majeure partie, du *tribromo-2.4.6-p*[illegible] (crist. av[illegible] acétique, *acétate*, [illegible] ombiqu[illegible], suiva[illegible] $NO.C^6H^4OH$ + [illegible] = C[illegible] O^3H forme aussi [illegible] o-4 [illegible] F. 117°, de [illegible] 43°,5 [illegible] 6-quinon[illegible] av[illegible] *dianili*[illegible] s'a[illegible] *inf.* [illegible]

none, aig. (toluène) F. 162°, sol. alcool, éther, acétate d'éthyle, ac. acétique, peu sol. CCl^4, *diacétate* prismes (alcool) F. 116°,5, *dibenzoate*, crist. cubiques ou tables rectangulaires (alcool) F. 136°,5. Chacun des dibromonitrophénols formés reste inaltéré en présence de NO^2H ; le dibromo-4.6-nitro-2 ne résulte donc pas de l'isomérisation du dér. nitré-4, mais doit se former par l'action directe de NO^2H mis en liberté sur le dibromophénol. Le *dibromo-2.6-nitroso-4-phénol*, crist. rhombiques (toluène), jaune verdâtre, déc. avec explosion à 176-177°, a été prép. en traitant le nitrosophénol par Br en sol. aq. très diluée, et la dibromo-2.6-quinone par NH^3O ; un excès de Br le transf. en tribromo-2.4.6-phénol. L'action de Br sur le nitroso-6-*m*-crésol, F. 165° (déc.) fournit du tribromo-2.4.6-*m*-crésol, F. 82°,5-83°, *benzoate*, crist. (ac. acétique) F. 86°,75-87°. P. CARRÉ.

De l'influence du soufre et des groupes sulfurés sur l'ordre de substitution des atomes d'hydrogène du benzène par le brome ; Ed. BOURGEOIS et A. ABRAHAM (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 407-425 ; 12.1911). — Le thiophénol, traité par Br, dans des conditions variées, se transforme toujours en disulfure de phényle ; on ne peut donc étudier l'action substituante de Br sur les thiophénols. Le sulfure de méthyle et de phényle forme d'abord un *produit d'addition* $(CH^3)(C^6H^5)SBr^2$, crist. rouge grenat F. 87-88° (déc.), perdant déjà HBr au-dessous de 0° pour se transf. en *sulfure de méthyle et de p-bromophényle* $(CH^3)(C^6H^4Br)S$, paillettes blanches (alcool) F. 37-37°,5, sol. éther et CCl^4, donnant par oxydation la *sulfone* corresp., crist. (alcool) F. 102°,5-103° ; cette dernière, déc. à 200-210° par PCl^5, donne $CH^3Cl,SOCl^2$ et du *p*-chlorobromobenzène, ce qui fixe la position de Br dans le sulfure initial, position confirmée par la condens. de CH^3I avec le *p*-bromothiophénol. Le sulfure de phényle fournit un *dibromure* $(C^6H^5)^2SBr^2$, crist. rouges, perdant très facilement HBr pour donner du *sulfure de phényle p-monobromé*, F. 25°,7, $Eb_{14} = 187°,5$, *sulfone* corresp. F. 105°,5 ; une proportion plus grande de Br conduit au *sulfure de phényle p-dibromé*, tables hexagonales (alcool) F. 112°,8, $Eb_{11} = 226°$, *sulfone* corresp. F. 172°, déc. par PCl^5 en SO^2Cl^2 et *p*-chlorobromobenzène. Le bisulfure de phényle fournit le *dér. p-dibromé* corresp., lamelles jaunâtres (alcool) F. 93°,5, réduit par H naissant en *p*-bromothiophénol. L'action de Br sur le diphénylsulfoxyde donne du sulfure de phényle-*p*-dibromé et une petite quantité de diphénylsulfone (voir aussi Bœseken, *Bull.* (4), t. **9**, p. 971). Br seul ne réagit pas sur la méthylphénylsulfone ; en

présence de $FeCl^3$ il fournit le *dér. p-bromé*, crist. (alcool) F. 103°. P. CARRÉ.

Recherches sur les aptitudes réactionnelles des dérivés bromés aromatiques. Formation de quelques disulfures entièrement aromatiques des types R.S.R'.S.R. et R.S.R'.S.R''.; **Ed. BOURGEOIS** et **FOUASSIN** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 426-437; 12.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 938.

Les récents travaux sur la composition de l'ergot de seigle ; M. BRIDEL (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 306-312 et 346-352; 10.1911). — Revue des plus récentes découvertes concernant ce sujet. M. SOMMELET.

Synthèse de quelques nouvelles cétones hydroaromatiques ; **G. DARZENS** et **H. ROST** (*C. R.*, t. **153**, p. 772; 10.1911). Voir *Bull.*, t. **9**, p. 917. P. CARRÉ.

Sur quelques dérivés de la cyclopentanone ; M. GODCHOT et **F. TABOURY** (*C. R.*, t. **153**, p. 1010-1011; 11.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 42,92.

Sur la préparation par catalyse des amines alcooliques ; P. SABATIER et **A. MAILHE** (*C. R.*, t. **153**, p. 1204 ; 12.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 154. — Le passage de l'alc. isopropylique et de NH^3 sur ThO^2, à 250°, fournit de l'isopropylamine et de la diisopropylamine; à 300°, il se forme aussi du propylène. Le benzhydrol ne donne, dans les mêmes conditions, qu'une petite quantité de benzhydrylamine et d'aminodiphénylméthane, Eb. = 289°, et surtout du tétraphénylléthylène. Le cyclohexanol donne, à côté du cyclohexène, de la cyclohexylamine, Eb. = 134°, et de la dicyclohexylamine, Eb. = 250°. L'*o*-méthylcyclohexanol fournit l'*o-méthylcyclohexylamine*, liq. Eb. = 147°, *phénylurée* crist. F. 130°, et très peu d'amine secondaire correspondante ; le *m*-méthylcyclohexanol fournit la *m-méthylcyclohexylamine*, Eb. = 150°, *chlorhydrate* F. 174°, *phenylurée* F. 179° ; le *p*-méthylcyclohexanol a donné de la *p-méthylcyclohexylamine*, Eb. = 154°, *carbonate*, crist., *phénylurée* F. 174°, et de la *di-p-méthylcyclohexylamine*. Eb. = 275° (déc. partielle), *phénylurée* F. 181°. — La réaction de la cyclohexylamine sur les alc. méthylique, éthylique, propylique, isobutylique, iso-amylique, benzylique, le cyclohexanol, les *o*-, *m*-, et *p*-méthylcyclohexanols fournit respectivement : l'*éthylcyclohexyl-*

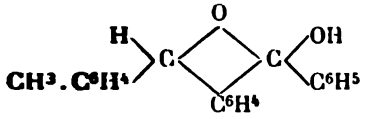
amine, Eb. = 164°, *phénylurée* F. 125°; la *propylcyclohexylamine*, Eb. = 185°, *phénylurée* F. 113° ; l'*isobutylcyclohexylamine*, Eb. = 193°, *phénylurée* F. 90° ; l'*iso-amylcyclohexylamine*, Eb. = 205°, *phénylurée* F. 129° ; la *benzylcyclohexylamine*, Eb_{80} = 195°, *phénylurée* F. 121° ; la *dicyclohexylamine* ; la *cyclohexyl-o-méthylcyclohexylamine*, Eb. = 260° (déc. partielle), *chlorhydrate* F. 182°, *phénylurée* F. 140° ; la *cyclohexyl-m-méthylcyclohexylamine*, Eb. = 270° (déc. partielle), *chlorhydrate* F. 197°, *phénylurée* F. 191° ; et la *cyclohexyl-p-méthylcyclohexylamine*, Eb. = 270°, *phénylurée* tables rhombiques F. 108°. P. CARRÉ.

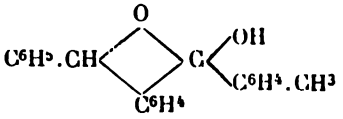
Condensation des menthones avec les organo-magnésiens. Synthèses d'homologues du menthol ; M. MURAT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 4, p. 294-299 ; 10.1911). — La menthone naturelle utilisée donnait : Eb. = 208-209°, D_0 = 0,8941, $[\alpha_D]$ = — 23°,6. — *Méthyl-1-phényl-3-isopropyl-4-cyclohexanol-3* (menthone + C^6H^5MgBr en sol. éthérée), liquide d'odeur mentholée et camphrée, Eb_{20} = 175°, D_0 = 0,9962, D_{20} = 0,9843, n_D = 1,527, $[\alpha_D]_{20}$ = — 16°32 ; il se déshydrate au contact de $C^6H^5.N:C:O$; les déshydratants le transforment en *méthyl-1-phényl-3-isopropyl-4-cyclohexène*, Eb_{760} = 268-272°, D_0 = 0.9700, D_{20} = 0,9621, n_D = 1,537, α_D = + 13°,9, ce carbure absorbe Br et se colore par SO^4H^2 en rose lilas qui passe au vert par addition de quelques gouttes d'alcool. — *Méthyl-1-cyclohexyl-3-isopropyl-4-cyclohexanol-3* (menthone + chlorure de cyclohexyle-Mg), aig. F. 92° ; *méthyl-1-cyclohexyl-3-isopropyl-4-cyclohexène*, liq. d'odeur alliacée, Eb_{760} = 265°, $[\alpha_D]$ = + 6°,2, D_0 = 0,9897, D_{14} = 0,9198, n_D = 1,498. Les mêmes condensations ont été effectuées avec une *menthone artificielle* provenant de la déshydrogénation, catalysée par Cu à 300°, du thymomenthol, cette cétone est liquide et bout à 212°, elle est inactive et ne se combine pas à SO^3HNa. *Phénylthymomenthol* (menthone précédente + C^6H^5MgBr), liq., Eb_{18} = 170°, D_0 = 0,9950, n_{18} = 1,526 ; par déshydatation on obtient un *menthène* Eb_{760} = 270-272°. *Cyclohexylthymomenthol*, liq. Eb_{15} = 164° (déc.), D_0 = 0.9931, n_D^{17} = 1,529 ; *cyclohexylthymomenthène*, liq. Eb_{756} = 260°.

M. SOMMELET.

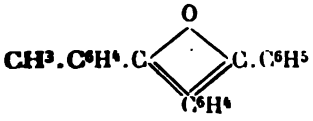
Action de l'acide azotique sur les aloïnes et constitution des produits formés dans cette action ; E. LÉGER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 4, p. 241-248 ; 9.1911). (Voir *Bull.* (4), t. 9, p. 88 et 908).

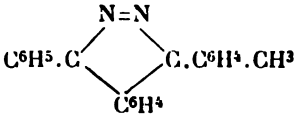
Contribution à l'étude de l'orthodibenzoylbenzène et de ses homologues; **A. GUYOT** et **F. VALLETTE** (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **23**, p. 363-397; 7.1911). — Les auteurs ont préparé les composés suivants: *Tolyl-α-phényloxy-α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane* (I), par action de C^6H^5MgBr sur un excès de monotolylphtalide, poudre crist. blanche; son isomère, *le phényl-α-tolyloxy-α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane* (II) s'obtient par l'action du bro-


(I).

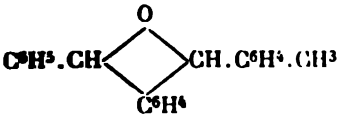

(II).

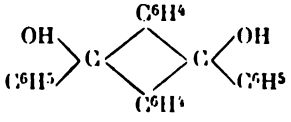
mure de p-tolyle-Mg sur le monophénylphtalide; *phényltolyl-α.α'-benzo-β.β'-furfurane* (III), fines aiguilles, F. 83°; *o-benzoyl-tolylbenzène* $C^6H^5.CO.C^6H^4.CO.C^6H^4.CH^3$ (oxydation du phényltolylfurfurane); prismes brillants, F. 139°; la *phényltolylphtalazine* (IV) s'obtient en faisant agir à chaud une sol. concentrée d'hydrate


(III).


(IV).

d'hydrazine sur une sol. alcool. de benzoyltoluylbenzène; petites paillettes blanches, F. 117°; *o-benzhydryltolhydrylbenzène*, $C^6H^5.CHOH.C^6H^4.CHOH.C^6H^4.CH^3$ (par fixation de 2 atomes d'H sur le tolylphényloxybenzodihydrofurfurane ou par fixation de 4 at. d'H sur le benzoyltoluylbenzène), fines paillettes blanches, F. 104°; *phényl-tolyl-α.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane* (V) par l'action de H (amalgame de Na) sur le phényltolylbenzofurfurane; aig. brillantes, F. 104°; *o-tolhydryltriphénylcarbinol* (action de C^6H^5MgBr en excès sur le monotolylphtalide), petits cristaux, F. 182°; *phényl-9-tolyl-10-anthracène* (déshydratation du produit précédent par SO^4H^2); prismes volumineux, F. 192°; *tolyl-9-phényl-10-dihydroanthracène-diol-9.10* (VI), obtenu par oxyda-


(V).


(VI).

tion du composé précédent; aig. transparentes, F. 212°; *tolyl-α-*

diphényl-α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane, F. 123°; *tolyloxy-α-diphényl-α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane*, F. 130°; *ditolyl-α.α'-oxy-α'-benzo-β.β'-furfurane*; *ditolyl-α.α'-benzo-β.β'-furfurane*, F. 125°; *ditoluylbenzène*, obtenu par oxydation chromique du précédent, F. 184°; *ditolylphtalazine* (action de l'hydrate d'hydrazine sur le ditoluylbenzène), longues et fines aig., F. 221°; la phénylhydrazone, $CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^4.C\begin{cases}N.NH.C^6H^5\\C^6H^4.CH^3\end{cases}$, obtenue par l'action d'un excès d'acétate de phénylhydrazine sur une sol. alcool d'o-ditoluylbenzène; prismes jaunes, F. 171°; *l'o-ditolhydrylbenzène* (action prolongée de l'amalgame de Na sur une sol. alcoolique d'o-ditoluylbenzène), F. 118°; *ditolyl-α.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane*, F. 89°; *méthyl-p-ditolyl-9.10-anthracène*; *méthyl-2.p-ditolyl-9.10-dihydroanthracène-diol-9.10*, F. 207°; *o-benzoylnaphtoylbenzène*, crist. blancs, F. 104°; *o-toluylnaphtoylbenzène*, prismes blancs, F. 144°. A. BOUCHONNET.

La décomposition de la gynocardine par l'enzyme des feuilles du pangium edule; **A. W. K. DE JONG** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 220-222; 10.1911). — L'hydrolyse de la gynocardine $C^{13}H^{19}O^9N$ par l'enzyme des feuilles du pangium edule fournit du *d*-glucose, HCN et une *dicétone* $C^6H^8O^4$, *bis-phénylhydrazone* $C^{18}H^{20}O^2N^4$, aig. (acétone + eau) F. 177° (déc.). Lorsqu'on prolonge le contact des substances réagissantes, HCN est fixé par la dicétone. P. CARRÉ.

Sur une réaction de la spartéine; **A. JORISSEN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 251-252; 9.1911). — On déplace au moyen de NaOH l'alcaloïde d'une petite quantité de sulfate de spartéine dissous dans le moins d'eau possible, on épuise à l'éther; après avoir décanté la sol. éthérée, on y ajoute 0gr,01 à 0gr,02 de S sec, puis on y fait passer un courant de H^2S; ce gaz provoque l'apparition d'un volumineux ppté rouge vif qui disparait par addition d'eau. M. SOMMELET.

Production de vomissements à la suite d'ingestion d'urine. Recherche de l'urine dans l'estomac; **M. VINCENT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* **4**, p. 345-346; 10.1911).

Cystine et cystinurie; **G. PATEIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 397-408; 11.1911). — Revue des faits récents concernant cette question aux points de vue chimique, physiologique et pathologique. M. SOMMELET.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Assemblée générale de la Pentecôte 1912.

Le programme de la Réunion générale de 1912 comportait :

1° Une *Conférence* de M. le Professeur Werner (de l'Université de Zürich) sur *Les composés métalliques à dissymétrie moléculaire*. Cette conférence a été faite le vendredi 24 mai, à 4 h. 1/2, à l'Amphithéâtre de l'Ecole Supérieure de Pharmacie devant un nombreux auditoire. Elle a été suivie de la distribution des Prix décernés par la Société Chimique en 1912 ;

2° Un *Banquet*, qui a eu lieu le vendredi soir, à 7 h. 1/2, dans les salons du Palais d'Orsay. On y remarquait, parmi les personnalités ayant répondu à l'invitation de la Société Chimique : MM. Werner, professeur à l'Université de Zürich ; Cazeneuve, sénateur ; Morris Loeb, président du Chemist Club de New-York ; Minovici, professeur à l'Université de Bucarest ; Borel, sous-directeur de l'Ecole normale ; Pagès, président de la Chambre syndicale des produits chimiques ; Trillat, président de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie ; Buchet, directeur de la Pharmacie centrale ; Gall, président de la section de Chimie de la Société des Ingénieurs civils de France ; Bélières, directeur de la Pharmacie normale ; Faure, président de la Chambre syndicale des fabricants de produits pharmaceutiques ; Coffignier, secrétaire du Groupement des fabricants de vernis.

Ont pris part, en outre, au banquet : MM. Aloy, Asselin, Auger, Barbieri, Bauer, Bellanger, Berlemont, Blaise, Bongrand, Bourgeois, Bodroux, Boulez, Bouvier, Braemer, Brissonnet, Copaux, Delépine, Desgrez, Duval, Freundler, Girardet, Hanriot, Hébert,

Javillier, Kling, Klotz, Kraus, Laborde, de Laire, Le Chatelier, Lindet, Leray, Maillard, Marcelet, Marie, Marquis, Max, Moureu, Nicloux, Nœlting, Nomblot, Poulenc, Reverdin, Sabatier, Schon, Senderens, Sisley, Sommelet, Taboury, Valeur, Viron, Wahl, de Wilde.

Au dessert, M. le Président souhaite la bienvenue à nos invités et les remercie de l'intérêt qu'ils portent à la Société Chimique.

M. Trillat prend ensuite la parole au nom de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie.

M. Werner exprime ses souhaits pour la prospérité de la Société chimique.

M. Morris Loeb invite les membres de la Société chimique à prendre part en grand nombre au 8e Congrès de chimie appliquée qui aura lieu à New-York en Septembre prochain.

3° La matinée du samedi 25 mai a été consacrée, comme de coutume, aux communications des membres non-résidants.

PRIX DÉCERNÉS PAR LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE EN 1912.

Prix Nicolas Leblanc.

Ce prix a été décerné à M. O. Boudouard, chef de travaux à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

Rapporteur : M. Hébert.

L'ensemble des travaux de M. Boudouard, chef de travaux à l'Ecole de Physique et de Chimie, se rattache à des questions d'ordre à la fois scientifique et industriel; la plupart des questions qu'il a traitées ressortissent particulièrement au domaine de la métallurgie.

M. Boudouard a précisé, au point de vue théorique, les conditions dans lesquelles la réaction $2CO \rightleftarrows CO^2 + C$ rentre dans la classe des phénomènes réversibles et a montré, au point de vue pratique, le rôle important qu'elle joue dans certaines opérations industrielles ; c'est à lui que l'on doit les premières données scientifiques sur la combustion incomplète du charbon, et l'étude de

ystème $2\,CO \rightleftarrows CO^2 + C$ en présence du fer constitue le point le départ de la théorie des gazogènes et des hauts-fourneaux.

La connaissance exacte des points critiques des fers et des ciers, c'est-à-dire de leurs points de transformations allotropi- ues, est particulièrement intéressante au point de vue du traite- ent thermique qu'ils doivent recevoir, et la résistance électrique i une des propriétés physiques des fers et des aciers dont la riation en fonction de la température permet de caractériser ces nts de transformation. On doit à M. Boudouard d'importantes berches sur cette question, recherches qui ont été récompensées 1903 par l'Iron and Steel Institute, de Londres.

'n travail sur la fusibilité des silicates d'alumine et de chaux a nis le calcul des lits de fusion des hauts-fourneaux et a donné, suite, la solution la plus rationnelle et la plus rapide des pro- ıes relatifs à l'allure de ces appareils industriels ; par la me- des températures d'affaissement de 200 laitiers de composi- déterminée, il a établi en effet un diagramme triangulaire qui hétise l ensemble de nos connaissances sur la question. A la de la publication du mémoire de M. Gayley sur l'emploi de sec dans les hauts-fourneaux, M. Boudouard a étudié l'in- ıce de la vapeur d'eau sur les phénomènes de réduction des les de fer et a montré que les gaz réducteurs à l'état sec ont action plus énergique qu'à l'état humide.

our être complet, nous devons encore citer les mémoires de Boudouard sur la combustion des mélanges gazeux et la radia- des manchons à incandescence, en collaboration avec Henry Le Chatelier, sur la résistivité électrique des aciers spé- ıx, sur les alliages du magnésium, sur les gaz contenus dans métaux, sur l'action réductrice du charbon sur les composés alliques, sur les silicones, sur les charbons. Dans un ordre lées différent, il vient de publier une note sur l'influence des ıditions climatériques sur la production et la diffusion des deurs de Paris ».

Ces recherches, qui ont été presque toutes publiées au *Bulletin la Société chimique*, répondent parfaitement et largement aux ıditions imposées pour l'obtention du prix Nicolas Leblanc, et st pourquoi votre commission vous propose de les récompenser r l'attribution de ce prix à M. Boudouard.

Prix de Chimie organique (Fondation Herman).

Ce prix a été décerné à M. Duval, préparateur à l'Institut de chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris.

Rapporteur : M. Auger.

Depuis plus de dix ans, M. H. Duval a fait paraître de nombreux mémoires, tant aux *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences* qu'au *Bulletin de la Société Chimique de France*.

Sa première publication a trait à la préparation du camphre cyané, au cours de laquelle il constata, dans des conditions particulières, la formation de l'acide $C^8H^{14}<\begin{matrix}CO^2H\\CH<\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\end{matrix}$.

Les éthers nitriques des acides alcools formaient en 1903 un ensemble mal connu, seules quelques recherches particulières avaient été effectuées. M. Duval en poursuivit une étude méthodique et donna de ces composés un procédé pratique de préparation à l'état de pureté. Il décrivit successivement le nitrate d'acide glycolique, le nitrate d'acide acétoxyacétique, le nitrate d'acide malique, le nitrate d'acide lactique, le dinitrate d'acide glycérique et les nitrates des acides oxybutyriques.

Passant ensuite aux recherches sur la benzidination dans la série des doubles noyaux benzéniques, il montra que les dérivés du diphénylméthane, par leurs réactions spéciales, se séparaient nettement des composés de la série benzénique d'une part, et de ses propres homologues, principalement du diphényle, d'autre part. Il s'attacha particulièrement à montrer que, dans la série du diphénylméthane, les composés donnaient lieu à des réactions très différentes suivant la nature des substitutions : ainsi l'o.o-hydrazo-p.p-diaminodiphénylméthane, de même que le dérivé tétraméthylé de celui-ci, donnaient naissance à un dérivé de l'acridine par simple chauffage au bain-marie avec l'acide chlorhydrique, réaction que les dérivés substitués électronégativement étaient incapables de fournir. Par contre, ces derniers donnaient, par diazotation des dérivés o.o-diaminés, une série de composés nouveaux, les bisazoïques internes.

Dans ses recherches sur les endobisazoïques, M. Duval a constaté que les acides minéraux réagissaient à chaud sur ces composés, de manière à détruire la symétrie de la molécule et à fournir un

azophénol, avec départ de la moitié de l'azote. Postérieurement il a également réalisé la formation directe de mono-endoazoïques en partant de dérivés monoaminés ; en opérant sur des dérivés nitrés de l'o-aminodiphénylméthane, il obtint dans ce groupe le dinitro et le trinitro-o-endoazodiphénylméthane. Ces composés, en raison de la présence d'un groupement méthinique au voisinage de groupements électronégatifs, possèdent la propriété de donner des sels cristallisés.

Dans une synthèse au chlorure d'aluminium, pourtant effectuée à basse température, consistant dans l'action du chlorure d'acétyle sur le diphénylméthane, M. Duval observa, en dehors de l'obtention du p-monoacétyldiphénylméthane et du p.p-diacétyldiphénylméthane qui sont les produits normaux de la réaction, il observa, dis-je, la formation d'acétophénone d'une part et de benzyl-p.p-diacétyldiphénylméthane d'autre part ; ces deux produits provenant d'une scission de la molécule du diphénylméthane sous l'influence du chlorure d'aluminium.

Il établit la constitution de plusieurs composés, notamment celles de l'acide o.o-dinitrodiphénylméthane-p.p-dicarbonique, du p-monoacétyldiphénylméthane, du p.p-diacétyldiphénylméthane, de l'o.o-dinitro-p.p-diacétyldiphénylméthane. En outre, pour les composés du type de l'o-oxy-endoazodiphénylméthane-p.p-dicarbonate d'éthyle, les recherches ont montré que l'on devait se rallier à la formule azoïque et non à la formule indazylique.

En chimie physique, les travaux de M. Duval ont porté sur la réfraction moléculaire d'un certain nombre de composés azoïques. Ces recherches ont montré que le solvant semblait avoir une influence sensible sur la valeur de la réfraction moléculaire, que la position du groupement substitué en ortho ou en méta ne déterminait qu'une variation trop faible de la réfraction pour conclure à une constitution différente des composés ; que la température augmentait lentement mais régulièrement la valeur de la réfraction moléculaire, qu'enfin tous les composés azoïques étudiés donnaient lieu à une exaltation du pouvoir réfringent lorsque l'on comparait les nombres fournis par l'expérience et ceux calculés d'après la loi de Brühl.

Ces travaux ont paru à la Commission de la Société chimique de France de nature à permettre la présentation en première ligne de M. H. Duval pour l'attribution du prix de Chimie organique de 1912.

Prix de la Pharmacie Centrale (Fondation Buchet).

Ce prix a été décerné à M. Javillier, chef de laboratoire à l'Ecole supérieure de Pharmacie.

Rapporteur : M. Lindet.

M. Javillier, chef de laboratoire à l'Ecole supérieure de Pharmacie, nous a présenté une série de notes, relatives à des méthodes d'analyse, dont l'application rendra des services au contrôle de divers produits pharmaceutiques et industriels.

M. Javillier, en collaboration avec M. Guéritault, s'est appliqué à distinguer les peptones médicinales d'origine pepsique et d'origine pancréatique. Dans ce travail, il passe en revue tout d'abord les différentes méthodes proposées pour la diagnose des peptones médicinales: détermination du pouvoir rotatoire, action de la tyrosinase, de l'eau de brome, obtention de cristaux de leucine et de tyrosine, et, après avoir montré que ces méthodes peuvent quelquefois entraîner des incertitudes, il propose d'appliquer à cet essai la méthode de dosage des acides aminés de Sœrensen. L'expérience montre que, dans la pratique professionnelle, cette méthode conduit à des résultats satisfaisants. Les auteurs concluent de leurs analyses que le pourcentage de l'azote aminé (c'est-à-dire l'azote des groupements NH^2 qui réagit sur la formaldéhyde) par rapport au pourcentage de l'azote totale de la peptone, varie de 7 à 17 0/0 dans les peptones pepsiques, et de 21 à 61 0/0 dans les peptones pancréatiques.

D'autre part, M. Javillier a effectué une série de recherches sur les combinaisons que l'acide silicotungstique forme avec diverses bases organiques ; cet acide avait été proposé par M. G. Bertrand comme réactif des alcaloïdes. C'est en collaboration avec lui qu'il a étudié d'abord le silicotungstate de nicotine ; puis il a étendu ses recherches aux combinaisons silicotungstiques de la conicine, de la spartéine, de l'atropine, de la quinine, etc. Il a précisé les conditions de concentration, d'acidité où il convient de se placer pour tirer le meilleur parti possible de la réaction, et ses observations lui ont permis de découvrir une certaine discordance entre le dosage de l'atropine dans les extraits de belladone par la méthode silicotungstique et la méthode volumétrique du Codex Français.

M. Javillier a ensuite appliqué cette méthode à l'essai ou à l'identification de certains médicaments chimiques, de nature basique,

comme l'antipyrine, le pyramidon, et il a, en déterminant les formules et les caractères de ces combinaisons silicotungstiques, ajouté de nouveaux caractères distinctifs à ceux que l'on connaît déjà pour ces deux médicaments.

En étudiant la préparation de l'extrait ferme de Cola, M. Javillier a vu qu'elle ne pouvait aboutir à un produit titrant plus de 10 0/0 de caféine; il a, en collaboration avec M. Guéritault, recherché les causes qui entraînent la perte du produit actif.

Les jus de tabac, si utiles pour l'agriculture et la viticulture, sont souvent falsifiés par l'addition de pyridine; M. Javillier a formulé une méthode d'expertise de ces jus, basée à la fois sur le dosage volumétrique, la précipitation par l'acide silicotungstique, et le dosage optique de la nicotine dissoute dans le chloroforme.

La variété de ces études analytiques, leur portée pour le contrôle des produits pharmaceutiques et industriels, répondent au but du donateur, qui accepte d'autant plus volontiers de récompenser M. Javillier qu'il honore un jeune savant, non seulement connu pour les travaux dont il vient d'être parlé, mais encore pour diverses recherches d'ordre biologique, qui nous ont paru sortir du cadre de ce rapport.

Prix de la Chambre syndicale des Produits pharmaceutiques.

Ce prix a été décerné à M. Bourdier, pharmacien à Paris.

Rapporteur : M. Lindet.

Nous proposons à la Chambre syndicale d'attribuer le prix qu'elle a bien voulu fonder à M. Bourdier, pharmacien à Paris, pour ses recherches sur la résine brune de scammonée.

Cette résine est falsifiée soit par l'addition d'une résine étrangère, non purgative, soit par la substitution de la résine de jalap fusiforme. La première de ces fraudes a l'inconvénient de diminuer la valeur thérapeutique du produit ; la seconde est moins préjudiciable ; mais elle constitue une tromperie sur le produit vendu ; car si l'on a pu quelquefois se tromper sur les deux résines qui présentent un certain nombre d'analogies, on ne saurait se méprendre sur la nature des racines qui fournissent l'une et l'autre résine.

Les recherches faites sur la composition chimique de la résine de scammonée, n'ont ammené la découverte d'aucun principe actif;

il est donc impossible de faire usage, pour fixer la valeur d'une résine, d'un procédé analogue à ceux que l'on emploie vis-à-vis de l'opium ou du quinquina.

M. Bourdier s'est, en conséquence, attaché à déterminer les constantes physiques et chimiques de la résine de scammonée vraie, en comparaison de celles que fournissent les résines qui servent à la falsifier.

M. Bourdier a examiné par les mêmes procédés deux résines de scammonée vraie (convolvulus scammonia), provenant soit des fabriques de Beyrouth, soit de racines qu'il a traitées lui-même ; puis deux résines de jalap fusiforme, venant d'Angleterre et d'Allemagne, puis des résines fraudées au laboratoire par addition de colophane, de mastic, de sandaraque, de baume de tolu, d'encens, de benjoin et de myrrhe. Il a déterminé dans tous ces échantillons la solubilité dans différents dissolvants, leur point de fusion, leur pouvoir rotatoire (parties soluble et insoluble dans l'éther), les cendres, l'indice d'acidité, l'indice de saponification, etc... Ces constantes permettent en outre de distinguer les résines qui ont été bien préparées de celles dont la préparation a été négligée; cette préparation défectueuse diminue ses qualités purgatives.

Une bonne résine, bien préparée, doit contenir moins de 3 0/0 d'eau, renfermer un minimum de 95 0/0 de résine soluble dans l'éther, de 98 à 99 0/0 de soluble dans l'alcool à 95°, 90 0/0 dans le chloroforme, 90 0/0 dans la benzine cristallisable; le sulfure de carbone ne doit pas dissoudre plus de 5 à 6 0/0 ; il en est de même de l'éther de pétrole. Elle doit être insoluble dans l'essence de térébenthine ; sont point de fusion instantané doit être de 118-122° ; en solution à 4 0/0 dans l'alcool, elle doit avoir un pouvoir rotatoire de — 20° à — 23°,5 ; elle ne doit pas donner plus de 0,25 de cendres ; l'indice d'acidité ne doit pas dépasser 21 ; son indice de saponification doit être inférieur à 235 ; elle ne doit pas donner de coloration rouge ou rose en présence de l'acide sulfurique, dans les conditions déterminées par le mémoire.

Nous considérons que les recherches très patientes de M. Bourdier sont de nature à rendre de sérieux services à l'examen des produits pharmaceutiques, et nous hésitons d'autant moins à signaler au Syndicat donateur la candidature de M. Bourdier que celui-ci est déjà connu du monde scientifique pour divers travaux de chimie organique dont la description ne saurait trouver place dans ce rapport, et dont nous nous contenterons de rappeler les titres: sur les cires de conifères et leurs principes immédiats ; sur

de nouveaux glucosides, l'érytaurine, le verbédaline, l'aucubine, etc., sur l'émulsion des huiles de ricin.

Prix du groupement des fabricants de vernis.

Ce prix a été partagé entre MM. Marcille et Tortelli.

Rapporteur : M. Hébert.

Ce prix devra être décerné à l'auteur d'un procédé, d'exécution facile, pouvant être utilisé à l'atelier, et en dehors des installations d'un laboratoire de chimie, permettant, en se basant sur les définitions de l'essence de térébenthine commerciale données par M. Vèzes, de reconnaître : 1° dans l'essence essayée la présence des adultérants anormaux et en particulier celle des dérivés du pétrole et celle de la benzine; 2° de fixer la proportion des adultérants normaux dans une essence non fraudée.

Deux mémoires ont été présentés pour concourir à ce prix : celui de M. Marcille et celui de M. Tortelli. Ils ont entre eux certains rapports.

M. Marcille donne, pour reconnaître la nature des adultérants, une marche analytique basée sur l'emploi de la densité et des solubilités acétiques appliqué aux diverses portions obtenues par fractionnement de l'essence à examiner. C'est une modification des procédés Vèzes et Blarez.

L'indice thermosulfurique est employée par M. Marcille comme par M. Tortelli; mais M. Marcille n'affaiblit pas le titre de son acide sulfurique, ce qui l'oblige à diluer avec du pétrole. Il emploie le thermooléomètre de M. Tortelli et reconnaît, comme ce dernier, les influences des adultérants consistant en hydrocarbures gras et aromatiques, d'une part, et des terpènes polymérisés ou modifiés que l'on trouve dans les huiles anciennes, d'autre part.

Enfin M. Marcille a donné un procédé quantitatif très ingénieux permettant de doser avec exactitude la plus grande partie des dérivés du pétrole, et basé sur ce fait que l'essence de térébenthine se combinant en presque totalité à l'acide sulfurique, alors que les adultérants sont sans action notable, le volume final présente un chiffre assez constant avec les essences pures et diminue proportionnellement avec le pourcentage des adultérants.

L'étude de M. Tortelli est très complète, d'ordre purement qua-

litatif et s'appuie sur une seule détermination : l'échauffement sulfurique qu'il mesure au moyen d'un appareil ou mieux d'un nécessaire spécial qu'il désigne sous le nom de thermotérébenthomètre. Cette détermination fournit une appréciation assez intéressante de la proportion d'impuretés. D'une part, les hydrocarbures du pétrole et ceux du goudron de houille diminuent l'échauffement, d'autre part, les essences anciennes l'abaissent. Les huiles de résine agissent comme les dérivés du pétrole et la présence d'huiles oxydées est annoncée par l'aspect du produit pendant l'action de l'acide sulfurique.

Somme toute, les mémoires présentés par M. Marcille et par M. Tortelli ne nous paraissent avoir, ni l'un ni l'autre, résolu complètement le problème posé.

Dans ces conditions, étant donnés les mérites respectifs des deux candidats en présence, nous proposerons à la Commission de diviser le prix entre M. Marcille et M. Tortelli, en décernant à ces deux auteurs le titre de lauréat de la Société Chimique de France.

En outre, la Société chimique a décerné à M. le Dr James Burmann, une médaille et le titre de lauréat de la Société Chimique de France pour l'ensemble de ses travaux.

Rapporteur : M. Lindet.

Le Dr James Burmann, pharmacien à Aigle (Suisse), a présenté à la Société chimique un certain nombre de travaux fort intéressants.

M. Burmann a fait une série de recherches sur la digitale et le dosage, dans ses préparations, des éléments actifs. Il a montré que la digitoxine, dosée par la méthode de Keller, n'est pas la digitoxine vraie, mais qu'elle se rapproche de celle de Cloëtta ; cependant il y a une corrélation entre la digitoxine ainsi dosée et les glucosides actifs de la digitale ; en sorte que la méthode de Muller peut continuer à fournir des renseignements utiles. Le titrage des préparations de digitale par la méthode exclusivement physiologique de Focke donne des incertitudes, et M. Burmann conclut que seul le procédé qui permet de doser les glucosides par voie chimique, c'est-à-dire en les dissolvant dans le chloroforme, donne des résultats qui concordent avec les effets physiologiques observés.— M. Burmann a trouvé du manganèse dans la digitale pourpre.

M. Burmann a indiqué un procédé pour doser la caféine dans les cafés, thés, etc... ; en la purifiant, après extraction, par la sublimation.

De 1907 à 1911, il a dosé certains alcaloïdes, l'atropine dans la belladone, l'aconitine dans l'aconit Napel, la colchicine dans la colchique, la digitoxine dans la digitale grandiflore, et montré ainsi leurs variations annuelles.

Il a fait remarquer que les glucosides de la gentiane disparaissent par la dessication, et qu'il est indispensable d'opérer sur des racines fraîches; c'est de cette façon que Golaz prépare son son dialysé.

M. Burman a préparé, par la fermentation de la tyrosine, une base, la tyrosamine, analogue à l'hordénine et l'adrénaline, et dont les propriétés physiologiques, comme hémostatique, comme cardiotonique, comme excitant utérin, se rapprochent de très près de celles de l'ergot de seigle, et qui, dans ces conditions peut remplacer celui-ci.

On doit enfin à M. Burmann une préparation de méthylamine au moyen de l'ammoniaque et du sulfate de méthyle, une étude de l'action physiologique de l'iodo-tyrosine, et encore un chronographe enregistreur des mouvements du cœur.

SÉANCE DU SAMEDI 25 JUIN.

Présidence de M. Hanriot, *Président.*

Bromuration dans la série hydroaromatique.

M. Bodroux expose, au nom de M. Taboury et au sien, les résultats fournis par la bromuration d'un certain nombre de composés hydroaromatiques.

La brome renfermant en dissolution 1 0/0 d'aluminium transforme partiellement les dérivés polyhalogénés liquides du cyclohexane en *benzène perbromé* C^6Br^6.

Le fait a été vérifié pour les composés suivants :

Dibromo-1.2-cyclohexane; *dichloro-1.2-cyclohexane*; *chloro-1-iodo-2-cyclohexane*; *chloro-1-dibromo-2-cyclohexane*; *dérivés* ***dichlorés, trichlorés,*** *tétrachlorés* liquides que fournit la chloruration du cyclohexane par le procédé Sabatier et Mailhe.

Le rendement de C^6Br^6 va en diminuant des dérivés dihalogénés du cyclohexane au dérivé tétrahalogéné.

Dans les mêmes conditions le *tétrabromocyclohexane* fusible à 173° et l'*hexabromure de benzène*, insolubles dans le brome, ne sont pas attaqués par ce réactif, à la température ambiante, quelle que soit la durée du contact.

Le brome renfermant en dissolution 1 0/0 d'aluminium transforme, avec un bon rendement, en *benzène hexabromé* :

1° Le *chlorocyclohexène* Δ^1 ;

2° Le *dihydrobenzène* qui se forme accessoirement dans la préparation du chlorocyclohexène ;

3° Le *dihydrobenzène*, obtenu en traitant à chaud le dibromocyclohexane 1.2 par la quinoléine.

Il transforme la *cyclohexanone* en un *dérivé tétrabromé*, fusible à 119°, qui se décompose lentement à la température ordinaire, même à l'obscurité, rapidement à partir de 120°, en Br, HBr et en un mélange de *monobromophénol* et de *dibromo-2.6-phénol*.

$$C^6H^6Br^4O = Br^2 + HBr + C^6H^4Br\text{-}OH$$

$$C^6H^6Br^4O = 2HBr + C^6H^3Br^2\text{-}OH$$

Ce composé est identique à celui que Wallach (*Ann. der. Chem.*, t. **343**, p. 133) a obtenu en faisant agir, à froid et au soleil, le brome sur la cyclohexanone. Mais dans l'une et dans l'autre méthode le rendement n'est pas très bon. On l'améliore considérablement, en effectuant la bromuration de la cyclohexanone, sans $AlBr^3$, au sein du tétrachlorure de carbone. (Rendement moyen, 80 0/0.)

Si la bromuration de la cyclohexanone se fait en solution acétique, on obtient :

En opérant à la température ordinaire, de la tétrabromocyclohexanone avec un rendement de 50 0/0 ;

En opérant à l'ébullition, une quantité notable de *tribromo-2.4.6-phénol*.

Le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone transforme avec un excellent rendement la *méthylcyclohexanone-1.2* en un *dérivé tribromé*, fusible à 80°, se décomposant vers 95° avec dégagement de brome et d'acide bromhydrique, et la *méthylcyclohexanone-1.3* en un *dérivé tribromé*, cristallisant difficilement dans l'alcool méthylique en lamelles blanches fusibles vers 55°.

Dans les mêmes conditions, le *cyclohexanol* est transformé par

le brome en un mélange de *tétrabromocyclohexanone* et de *dibromocyclohexane* :

$$\begin{cases} C^6H^{11}OH + Br^2 = C^6H^{10}O + 2HBr \\ C^6H^{10}O + Br^8 = C^6H^6Br^4O + 4HBr \end{cases}$$

$$\begin{cases} C^6H^{11}\text{-}OH + Br^2 = C^6H^{10}Br\text{-}OH + HBr \\ C^6H^{10}Br\text{-}OH + HBr = C^6H^{10}Br^2 + H^2O \end{cases}$$

Les proportions relatives de ces deux corps restent sensiblement les mêmes, quels que soient la durée de l'expérience et le mode opératoire employé.

Avec le *méthylcyclohexanol-1.2*, il se forme de la *tribromométhylcyclohexanone-1.2*, fusible à 80°.

Le *cyclohexanol*, bromé au sein de l'acide acétique bouillant, fournit, avec le même rendement que la cyclohexanone dans des conditions identiques, le *tribromo-2.4.6-phénol*.

Synthèse dans la série du cyclopentane.

En poursuivant leurs recherches sur les dérivés cyclopentaniques, MM. Godchot et Taboury ont obtenu deux glycols stéréoisomères $C^5H^8 < \begin{matrix} OH\ (1) \\ OH\ (2) \end{matrix}$.

I. Le glycol *cis* déjà préparé par Meiser en saponifiant le dibromure de cyclopentyle par le carbonate de potasse se forme aussi :

1° Par hydratation de l'oxyde interne provenant de l'iodhydrine;

2° Par saponification de l'éther diacétique.

C'est un corps fusible vers 44°; bouillant à 130° sous 20 mm. et dont la diuréthane fond à 211-212°.

II. Le glycol *cis-trans* a été obtenu en oxydant, au moyen du permanganate, le cyclopentène. Il fond vers 10°, bout à 130° sous 20 mm. et sa diuréthane fond à 195°.

Les auteurs, par déshydratation au moyen du chlorure de zinc fondu de l'α-cyclopentylcyclopentanol, ont obtenu un cyclopentylcyclopentène bouillant à 190° à la pression ordinaire. — Le dérivé dibromé de ce carbure est fusible à 160°. Sa saponification par le carbonate de potasse fournit un glycol fusible à 87-88° bouillant à 189-190° à la pression ordinaire. Ce diol s'obtient aussi à partir de l'iodhydrine, mais l'oxydation du cyclopentylcyclopentène au moyen du permanganate de potassium n'a fourni aucun produit défini.

Sur l'emploi des carbonates dans la préparation catalytique des cétones.

M. J.-B. Senderens a été amené à étudier l'influence des carbonates sur la décomposition pyrogénée des acides organiques,

à cause des rapports qu'on a cru découvrir entre sa méthode de préparation catalytique des cétones et une expérience de Squibb, dans laquelle l'acide acétique était transformé en propanone, en présence du carbonate de baryum. Il résulte des recherches de M. Senderens que : 1° dans ce cas, l'acide acétique forme d'abord un acétate de baryte lequel se décompose ensuite plus ou moins, selon la température, comme dans la préparation classique de la propanone;

2° Avec les homologues de l'acide acétique, la décomposition du sel alcalino-terreux est beaucoup plus difficile et très irrégulière, en sorte que l'on n'obtient, même à 480°, que des quantités insignifiantes de cétone ;

3° C'est également à la transformation de l'acide acétique en propanone que devaient se borner les expériences de Hans Jahn avec la poudre de zinc (1880), et celles d'Ipatiew (1908) avec un certain nombre de carbonates, d'oxydes et de métaux.

Il n'y a donc aucune ressemblance entre la méthode générale de préparation catalytique des cétones par la thorine, la zircone et l'uranyle, instituée par M. Senderens, facilement applicable aux acides aromatiques comme aux acides gras, et les essais forcément bornés à l'acide acétique de Squibb, de Hans Jahn et d'Ipatiew.

Contribution à l'étude du nickel en tant que catalyseur.

MM. J.-B. Senderens et J. Aboulenc rapportent un certain nombre d'observations sur l'emploi du nickel divisé. Ils ont d'abord constaté qu'on ne pouvait assigner une température déterminée à la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène, cette température étant plus élevée pour les oxydes de nickel obtenus par une forte calcination que pour les hydrates et le métal pyrophorique oxydé qui fournissent les nickels les plus actifs. De plus elle varie, dans chacune de ces trois catégories, d'un échantillon à l'autre. Enfin, pour chaque échantillon, cette température s'élève du commencement à la fin de la réduction, comme si l'on passait par une série de sous-oxydes de plus en plus difficiles à réduire. Cela fait que dans la réduction, même des hydrates, effectuée au-dessous de 300°, on n'arrive pas, après un temps très long, à avoir tout le métal, lequel, par conséquent, se trouve mêlé à une proportion d'autant plus grande d'oxyde que l'on s'est tenu à une température plus basse. Ce mélange néanmoins est beaucoup plus actif que si, en chauffant davantage, la réduction eût été poussée jusqu'au bout, le résidu d'oxyde étant un corps inerte, à la façon de

la pierre ponce, et ne s'opposant nullement à l'activité du catalyseur, que l'élévation de la température aurait au contraire affaiblie. Dans certaines hydrogénations, en s'adressant aux nickels dérivés des hydrates ou du nickel pyrophorique oxydé, on risque de rencontrer un nickel trop actif, donnant des produits de destruction. Il est facile d'y remédier en soumettant ce nickel à une température assez haute, ou en achevant, à cette température, la réduction de son oxyde. Les auteurs ont aussi constaté qu'un même nickel divisé peut servir indéfiniment, si l'on a soin de le régénérer par une simple oxydation à l'air suivie de la réduction de l'oxyde ainsi formé. Cette régénération se fait également lorsque le nickel, très bon hydrogénant vis-à-vis de certaines vapeurs organiques, semble par leur contact, être devenu passif par rapport à d'autres. Elle ne réussit pas, au contraire, dans le cas où une trop forte calcination a rendu le nickel inactif.

M. Lemoult rappelle que les composés du type $\begin{matrix}H\\R\end{matrix}>C=C(Dm)^2$ donnent avec le nitrite de sodium en liqueur acide de très belles colorations, puis de belles teintures sur coton mordancé au tannin, tandis que les composés analogues, mais du 2e type $\begin{matrix}R^1\\R_2\end{matrix}>C=(Dm)^2$ [$(Dm = C^6H^4Az(CH^3)^2$] ne donnent dans les mêmes conditions que des colorations très faibles et des teintures insignifiantes. MM. Wahl et Meyer ayant préparé le tétraméthyl-diamido-diphényl-cyclohexylidène-méthane qui appartient au 2e type, ont constaté que ses solutions acides donnent avec le bioxyde de plomb une belle coloration bleue ; il semblerait qu'il y a contradiction. Il n'en est rien et M. Lemoult, reconnaissant l'exactitude de l'observation de MM. Wahl et Meyer montre également que la base cyclohexylidénique ne donne avec le nitrite, dans des conditions bien précisées, que des teintures insignifiantes, quand on les compare à celles que l'on obtient avec les composés du premier type ; M. Lemoult fait passer une série d'échantillons qui le démontrent.

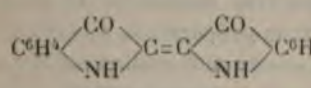
Il ajoute ensuite qu'ayant obtenu très facilement le composé cyclohexylidénique, il l'a utilisé pour la préparation, par réduction à l'acide iodhydrique, de la leucobase du vert malachite hexahydrogéné ; ce composé soumis, en solution aqueuse acidulée, à l'oxydation par PbO^2 ne donne rien ; mais soumis à l'action du chloranile, il en consomme une grande quantité et donne un colorant vert qui est identique au vert malachite ordinaire, comme le montrent les teintures comparatives, l'étude comparative des spectres d'absorption en milieu aqueux et surtout la réduction du colorant

obtenu laquelle fournit, non pas le composé initial, mais la leucobase du vert malachite.

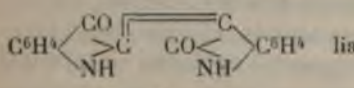
M. Lemoult expose ensuite les résultats qu'il a obtenus en mesurant les chaleurs de combustion de quelques composés alicycliques et montre que ces chaleurs de combustion sont conformes aux résultats théoriques que l'on peut calculer d'avance par ses formules ; l'accord est particulièrement satisfaisant pour le cyclohexane et son homologue ; pour le cyclohexanol et ses trois isomères méthylés ainsi que pour les cyclohexanones qui sont formées de mélanges de cétones et d'énols. Pour le cyclohexène et ses homologues, l'expérience a fait découvrir une anomalie consistant en une surcharge thermique très notable ; elle se retrouve dans tous les composés étudiés du même type ; elle est donc encore conforme aux règles ordinaires du calcul.

M. Wahl, au nom de M. Bagard et au sien, communique les résultats de leurs recherches sur les iso-indogénides et les indirubines.

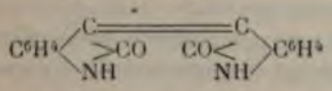
L'iso-indigotine, dont la préparation fut réalisée en condensant l'oxindol avec l'isatine, constitue un nouvel isomère de l'indigo ; il présente à ce titre un intérêt tout particulier, aussi son étude a-t-elle été poursuivie. L'iso indigotine donne très facilement un dérivé sulfoné quand on la chauffe avec H^2SO^4 concentré vers 100°. Ce dérivé est isolé par les méthodes habituelles à l'état de sel de Na. *L'iso-indigotine-disulfonate de sodium* cristallise en feuillets brun-rouge à reflets mordorés présentant la composition $C^{16}H^8O^2N^2(SO^3Na)^2, 2H^2O$ et teignant la laine en bain acide en orangé. La nuance de ces teintures est sensiblement la même que celle des solutions de l'iso-indigotine non sulfonée. La situation de la double liaison qui relie les deux noyaux indoliques exerce par conséquent une grande influence sur la nuance comme le montrent les schémas suivants :



liaison αα Bleu Indigotine

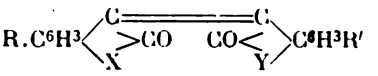


liaison α.β Rouge violacé Indirubine



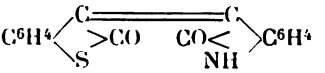
liaison ββ Orange Iso-indigotine

On peut concevoir une nouvelle série de composés indigoïdes dont l'iso-indigo constitue le premier terme et dont la formule la plus générale serait :

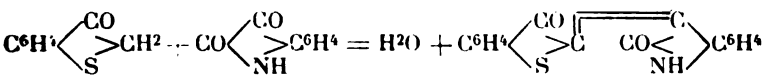


où X et Y peuvent être identiques ou différents et représentent les groupements divalents NH, O, S, CO, etc. et où R et R' représentent des substitutions dans les noyaux. On obtient les isoindigotines substituées dissymétriquement quand on condense l'oxindol avec les isatines substituées, on a préparé ainsi la monobromo, la dibromo, la méthyl et la nitro-iso-indigotine dont les propriétés se rapprochent de celles de l'iso-indigotine.

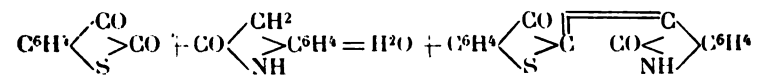
Dans le but d'arriver à un iso-indigo mixte, à la fois azoté et sulfuré, MM. Wahl et Bagard ont fait réagir l'oxindol sur le dicéto-2.3-dihydrothionaphtène (thioisatine) et ont obtenu un composé cristallisé auquel par analogie, la constitution suivante :



fut attribuée provisoirement (*Bull.*, avril 1911). Sur ces entrefaites, la maison Kalle et Cie a décrit dans son brevet allemand 241.327, publié le 27 nov. 1911, la préparation d'écarlate de thio-indigo par condensation de l'oxindol avec la thio-isatine. MM. Wahl et Bagard ont pu constater, en effet, qu'il n'y a pas de différence entre le colorant ainsi obtenu et l'écarlate de thioindigo résultant de la réaction de l'isatine sur l'oxythionaphtène, dont la constitution est :

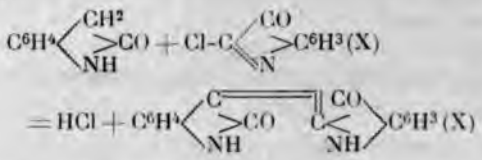


La thioisatine se comporterait donc vis-à-vis de l'oxindol d'une manière anormale, différente de l'isatine : la réaction devrait s'écrire :

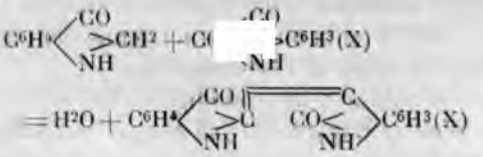


Dans la série des indirubines, MM. Wahl et Bagard ont généralisé leur synthèse de l'indirubine décrite il y a quelques années en l'appliquant à la préparation d'indirubines substituées. Celles-ci se

préparent en condensant l'oxindol avec les chlorures des isatines substituées :



Ces indirubines sont nouvelles car elles sont les isomères de celles obtenues jusqu'ici en condensant l'indoxyle avec les isatines substituées :



On ne pourrait les préparer qu'en condensant l'isatine avec les dérivés substitués de l'indoxyle, dont la plupart n'ont encore pas été décrits et qui sont tous d'un accès difficile.

SÉANCE DU 14 JUIN 1912.

Présidence de M. HANRIOT, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Jean LE ROY, 16, rue Eugène-Carrière, Paris.

Est nommé membre non résidant :

M. DARRIGADE, pharmacien à Biarritz.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. J. BISS, Dr en philosophie de l'Université de Berlin, 116, rue Amelot, Paris, présenté par MM. HANRIOT et VALEUR.

M. le Dr A. LURGO, Chimiste, Lauréat de la R. Université de Turin, 7, rue Pavillon, Paris, présenté par MM. HANRIOT et VALEUR.

M. le Dr BAUDOUIN, 5, rue Stanislas, présenté par MM. CHOAY et HÉRISSEY.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. le Dr S. Minovici, Professeur à l'Université de Bucarest, Str. Popa Rusu, 30, à Bucarest, présenté par MM. Bourquelot et Béhal.

M. B. Diaz-Ossa, Professeur à l'Université du Chili, Casilla 962, à Santiago du Chili, présenté par MM. Brunel et Meyer.

M. P. Lafont, Dr en pharmacie à Perpignan, présenté par MM. Tarboureich et Valeur.

M. E. Moreau, Dr en pharmacie, rue du Vieux-Marché, à Saint-Germain-en-Laye, présenté par MM. Béhal et Bruno.

M. Subra, chimiste, 2, Boulevard Carnot à Toulouse, présenté par MM. Sabatier et Murat.

M. Vidaurre, étudiant en chimie à la Faculté des Sciences de Toulouse, présenté par MM. Sabatier et Murat.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Die Synthese des Kautschuks, par M. R. Ditmar.

Analisis quimico de las plantas esteparias Espana, par M. Ramiro Suarez y Bermudez.

Les dérivés tartriques du vin, par M. P. Carles.

Le Chimiste dans l'industrie, par M. Legrand.

A Water-sealed constant-pressure hydrogene gas generator, par M. S. H. Collins.

A combined governor and gauge for maintaining a regular flow of gas, and a thermostat with delicate adjustement and long range, par S. H. Collins.

The rate of evolution of hydrocyanic acid from linseed under digestive conditions, par S. H. Collins.

Action de l'eau oxygénée sur le bioxyde de manganèse et sur les acides oxalique et formique. — Remarques à propos des dosages de l'eau oxygénée, par M. A. Lamal.

Utilisation du flux et du reflux comme force motrice, source d'électricité, par M. J. Séverin.

Un pli cacheté a été déposé par M. Brochet (n° 127), à la date du 27 mai 1912.

Un pli cacheté a été déposé par M. C. Lepierre (n° 128), à la date du 13 juin 1912.

Un pli cacheté a été déposé par M. Bougault (n° 129), à la date du 14 juin 1912.

La Verein Deutscher Chemiker a offert à la Société Chimique

de France un exemplaire de l'ouvrage *Geschichte des Ver Deutscher-Chemiker*, par le Dr Rassow, publié à l'occasion 25e Anniversaire de cette Société.

M. Valeur présente le rapport de M. Trillat sur les Arts ch ques et pharmaceutiques à l'Exposition de Bruxelles, groupe XI (Cl. 87). Le compte rendu de cet ouvrage paraîtra dans le *Bu letin*.

M. le Président informe la Société de la mort de M. Lecoq Boisbaudran, et rappelle en peu de mots l'œuvre de ce savant auquel une notice nécrologique sera consacrée.

Soudure du platine au quartz. Applications.

M. Berlemont présente un travail sur le quartz. Il est parvenu après de nombreux essais, à souder le platine au quartz, par un procédé permettant d'obtenir des arcs à mercure et des tubes gaz raréfiés à électrodes soudées, pouvant fonctionner sans crai de rentrées d'air.

Il présente également quelques applications du quartz à la con truction d'appareils de laboratoire : manomètre facile à remplir à purger d'air, eudiomètre offrant un avantage très marqué les appareils employés jusqu'à ce jour.

Analyse des charbons.

M. Nicolardot montre que la teneur en matières volatiles et cendres varie dans un même échantillon de charbon avec la fine des grains. Cette variation dans les proportions de matières vol tiles est assez faible dans les anthracites, les lignites et certai houilles (Commentry, Courrières...) ; mais les écarts peuvent atte dre 5 0/0 dans le charbon de Decazeville et dépasser 10 0/0 da le Cannel Coal de New-Battle. La variation dans la teneur en ce dres est inverse. Ces différences ne tiennent pas au broyage.

Sur les produits d'oxydation de l'aluminium « activé » solub dans l'ammoniaque.

M. Kohn-Abrest expose, pour prendre date, qu'il a constaté les hydrates que l'on obtient en attaquant par l'eau l'alumin

« activé » sont en grande partie, parfois presqu'en totalité, solubles dans les solutions relativement étendues d'ammoniaque.

Les solutions obtenues, dont certaines renferment 3 gr. d'hydrate par litre, précipitent par les sels ammoniacaux sulfhydrate, carbonate, chlorhydrate. Leur solubilité paraît donc plus forte que celle de l'alumine soluble, décrite par Reuz en 1903 et préparée par des voies tout à fait différentes ; cependant il existe entre ces deux séries d'oxydes solubles des analogies intéressantes.

La présence de semblables composés, parmi les produits de l'oxydation partielle dans l'eau, de lames d'aluminium « activé », permet d'espérer une séparation méthodique des corps qui se forment et d'arriver à une notion plus exacte de l'alumine.

C'est cette étude que l'auteur poursuit avec la collaboration de M. M. Bouligaud.

Sur l'ambréine.

M. Riban entretient la Société de quelques tentatives et déterminations qu'il a faites en vue d'établir la formule d'une substance rare, l'ambréine, que Pelletier et Caventou ont isolée en 1820 d'une matière excrémentitielle, l'ambre gris employé en parfumerie. M. Riban ayant eu quelques grammes seulement de cette substance précieuse a essayé toutefois, malgré cette condition défavorable, d'établir par diverses analyses sa composition qui conduit à une formule brute : $C^{23}H^{40}O$. Un produit de substitution octobromé $C^{23}H^{32}Br^{8}O$ et un composé pentachloré $C^{23}H^{35}Cl^{5}O$, l'un obtenu directement par le brome, l'autre par le perchlorure de phosphore, lui paraissent justifier cette formule.

L'ambréine purifiée fusible à 82° est dénuée de pouvoir rotatoire en solution alcoolique.

Décomposition du nitrate d'uranyle par la chaleur.

M. Lebeau présente les résultats de ses recherches sur la décomposition du nitrate d'uranyle par la chaleur.

Cette décomposition commence à une température voisine de 100°. Elle donne lieu d'abord à la formation d'acide azotique et d'hydrate uranique. Dès que le point de fusion du sel est atteint, il se produit, en outre, une déshydratation partielle de la masse avec formation de nitrate anhydre dont la destruction se superpose à celle du sel hydraté. Ainsi s'explique la formation du mélange d'anhydride uranique et de son hydrate que l'on obtient dans la décomposition du sel fondu.

Hydrolyse du maltose par les acides étendus.

M. Javillier communique au nom de M. Kopaczewski un travail relatif à l'hydrolyse du maltose par les acides étendus :

1° L'activité hydrolysante des acides vis-à-vis du maltose dépend de leur dissociation électrolytique ;

2° L'action des acides dans l'hydrolyse du maltose commence à progresser très rapidement à partir de la concentration 1/4 N ;

3° L'hydrolyse du maltose par les acides étendus est proportionnelle à la température ;

4° La concentration du maltose joue un rôle important dans l'hydrolyse de ce sucre : plus la concentration est grande, plus rapide est l'hydrolyse.

Nouveau réactif pour la recherche des traces d'acide borique.

M. Kling présente un mémoire de M. L. Robin sur l'emploi de la teinture de mimosa pour la recherche de l'acide borique. Ce réactif permet de déceler des traces d'acide borique de l'ordre du 5×10^{-3} milligramme.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 101. — Sur la dispersion rotatoire de quelques dérivés du camphre ; par M. L. TCHOUGAEFF.

(5.6.1912)

J'ai fait voir il y a quelque temps (1) que, parmi les corps actifs de la série terpénique, ce sont surtout les cétones qui se distinguent par une valeur trop élevée (2,3-4) du coefficient de dispersion rotatoire $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$, cette constante étant, pour la plupart des corps actifs incolores, voisine de celle du quartz, (1.89). En constatant ce fait curieux, j'ai émis l'opinion, qu'au moins pour certaines cétones actives, l'anomalie en question serait reliée à

(1) L. Tchougaeff, *Zeitschr. physik. Chemie*, t. 76, p. 469 ; 1911.

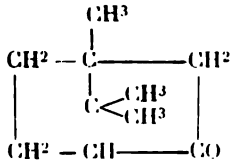
xistence d'une bande dans la région ultra-violette de leur spec-
: d'absorbtion. Dans ce cas-là, l'allure brusque de la courbe
dispersion dans la région visible du spectre correspondrait
commencement d'une courbe typique de dispersion ano-
ale qui, selon les travaux fondamentaux de M. A. Cotton (1),
it monter jusqu'à un maximum pour redescendre ensuite.

Presque en même temps, M. Darmois (2) a démontré dans un
vail très intéressant que, pour le cas du camphre, l'anomalie de
dispersion rotatoire dont il vient d'être parlé existe réellement
ns l'ultra-violet.

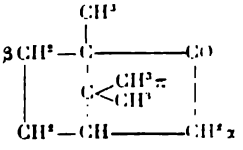
Or, on sait depuis les recherches de Baly, Lowry et de ses col-
borateurs (3), que l'absorption sélective caractéristique du
mphre qui est la cause de l'anomalie observée par M. Darmois
rsiste encore dans plusieurs de ses dérivés qui conservent la
ction cétonique.

En poursuivant l'étude de la dispersion rotatoire des corps actifs,
me suis posé la question de savoir si ces dérivés du camphre,
nt on connait un assez grand nombre, présentent également
nomalie qui est caractéristique pour la cétone primitive.

Les expériences dont je veux exposer ici les résultats s'étendent
r les corps (4) suivants : le camphre monochloré α, le camphre
nobromé α, le camphre monoiodé α, le camphre bibromé $\alpha\alpha_1$, le
mphre biiodé $\alpha\alpha_1$, le camphre bibromé α.β et le α-bromo-π-cam-
resulfonate d'ammonium. Grâce à l'extrême obligeance de
J. Bredt, professeur à l'école polytechnique d'Aix-la-Chapelle,
i eu en outre l'occasion d'examiner le β-camphre ou épi-
mphre :



Annales de chimie et de physique (7), t. 8, p. 347.
Thèse de doctorat, 1910.
Journ. of the chemical Society, t. 89, p. 979, 1906; t. 95, p. 807-1340
); t. 97, p. 899, 1910.
Dans la formule suivante du camphre les positions α, β et π sont mar-
ss :



SUBSTANCE (1)	DISSOLVANT	C	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_E}{[\alpha]_C}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Camphre.....	Alcool méthylique....	9,97	+29,37°	+40,56°	+58,64°	+78,94°	2,00	2,69
Camphre.....	Sulfure de carbone...	12,10	+31,86°	+44,75°	+64,99°	+89,24°	2,04	2,80
β Camphre.....	Alcool méthylique....	9,66	−32,84°	−45,53°	−66,40°	−9[illegible],51°	2,03	2,76
β Camphre.....	Sulfure de carbone...	8,17	−45,59°	−63,23°	−[illegible]	−[illegible],33°	2,01	2,73
Camphre monochloré α...	Sulfure de carbone...	9,36	+69,7°	+91,8°	+125,2°	+161,0°	1,80	2,31
Camphre monochloré α..	Benzine.....	9,24	+54,20°	+71,10°	+96,40°	+122,30°	1,78	2,25
Camphre monobromé α...	Sulfure de carbone...	9,98	+107,5°	+141,8°	+193,6°	248,2°	1,80	2,31
Camphre monobromé α...	Alcool méthylique...	4,58	+98,8°	+129,3°	+174,7°	+222,0°	1,77	2,25

Camphre bibromé αα.....	Benzine.....	10,85	+27,50°	+39,20°	+59,55°	+85,86°	2,17	3,13
Camphre biiodé αα.....	Sulfure de carbone...	5,25	+20,7°	+30,3°	+48,6°	—	2,35	—
Camphre biiodé αα... ...	Benzine.....	5,02	+20,7°	+30,5°	+48,6°	+70,8°	2,35	3,41
Camphre bibromé αβ....	Benzine	9,70	+61,16°	80,15°	109,50°	140,1°	1,79	2,30
α Bromo-π-camphre sulfonate d'ammonium.....	Eau.....	5,25	+63,6°	+85,1°	+117,1°	+152,0°	1,85	2,39

(1) Les valeurs de la rotation spécifique $[\alpha]$ ont été calculées d'après la formule bien connue : $[\alpha]=\frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}$, α étant l'angle observé pour la longueur l (en décim.). du tube polarimétrique et pour les raies C, D, E, F du spectre solaire et C la concentration de la solution par volume (nombre de grammes dans 100 cc. de la solution).

Tous ces corps ont été examinés en solution (CH_3OH, CS_2, C_6H_6) et à la température de 20°. Les résultats des mesures se trouvent consignés dans le tableau ci-joint.

Il résulte tout d'abord de l'inspection de ce tableau que, dans tous les cas étudiés, les valeurs des coefficients de dispersion rotatoire $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ et $\frac{[\alpha]_E}{[\alpha]_C}$ sont notablement supérieures aux valeurs correspondantes du quatz et de la plupart des substances actives incolores. Si l'on compare ces valeurs à celles du camphre on voit qu'elles sont plus fortes pour les dérivés $\alpha\alpha_1$-bisubstitués et qu'elles sont plus faibles pour les dérivés qui ne possèdent qu'un seul substituant en position α.

On remarquera aussi que la dispersion des dérivés α-halogénés du camphre est sensiblement constante et indépendante de la nature de l'halogène en question.

Enfin la dispersion du β-camphre lévogyre est très voisine de celle du camphre naturel et encore moins influencée que celle-ci par la nature du dissolvant.

D'après ces résultats on peut considérer comme bien probable que l'exaltation anomale de la dispersion rotatoire est une propriété générale de tous les membres de la série camphorique contenant le groupement cétonique C-CO-C, cette propriété étant intimement liée à l'absorbtion sélective dans la partie ultra-violette de leur spectre.

N° 102. — Sur l'utilisation du camphre comme solvant cryoscopique, par M. JOUNIAUX.

(8.6.1912)

L'étude thermique de quelques mélanges binaires contenant du camphre m'a conduit aux conclusions suivantes (1) :

1° Si, à du camphre pur, on ajoute l'un des composés définis étudiés, les premiers cristaux qui se déposent pendant le refroidissement du mélange porté à l'état liquide, sont constitués par du camphre pur, pourvu que la proportion de ce composé défini ne dépasse pas, en général, 30 molécules 0/0 du mélange total. Le camphre présente donc le caractère d'un bon solvant cryoscopique.

2° Si du camphre pur est additionné d'une quantité même faible d'un composé défini, on observe un abaissement très sensible de

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 11, p. 546; 1912.

la température de solidification commençante; il existe même une relation linéaire entre les abaissements du point de congélation et la composition moléculaire 0/0 du mélange, pourvu bien entendu, que l'on ne dépasse pas l'eutectique. La constante cyoscopique du camphre doit donc, *à priori*, être très élevée et j'ai été ainsi amené à la calculer en utilisant précisément les résultats expérimentaux précédemment obtenus.

Si on désigne par C la différence entre la température de congélation du dissolvant pur et la température de congélation de ce dissolvant quand on y a dissous P gr. 0/0 d'un autre corps, on sait qu'il existe entre la constante cryoscopique K du solvant, le poids moléculaire M du corps dissous et le coefficient d'abaissement à l'origine $\left(\frac{C}{P}\right)_0$, la relation :

$$K = M\left(\frac{C}{P}\right)_0$$

$\left(\frac{C}{P}\right)_0$ peut se calculer à l'aide de deux observations :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = \frac{C''\frac{C}{P} - C'\frac{C''}{P''}}{C'' - C'}$$

On a donc :

$$(1)\quad K = M\frac{C''C'(P'' - P')}{P''P'(C'' - C')}$$

Connaissant le poids moléculaire d'un composé défini, les poids P'' et P' de ce corps, dissous respectivement dans 100 gr. de camphre, il suffit, pour calculer K, de déterminer les abaissements correspondants C'' et C' des températures de solidification commençante. Voici les résultats obtenus :

1° Avec le naphtalène :

M = 128	P'' = 21,052	P' = 9,356
	C'' = 65°	C' = 32°5

K = 494

2° Avec l'α-mononitronaphtalène :

M = 172	P'' = 48,496	P' = 12,573
	C'' = 99°2	C' = 33°2

K = 505

3° Avec la β-naphtylamine :

M = 142	P'' = 23,355	P' = 10,38
	C'' = 67°2	C' = 33°2

K = 499

4° Avec le pyrogallol :

M = 126	P' = 20,723	P = 9,21
	C' = 67°	C = 33°2
	K = 500	

5° Avec l'acide benzoique :

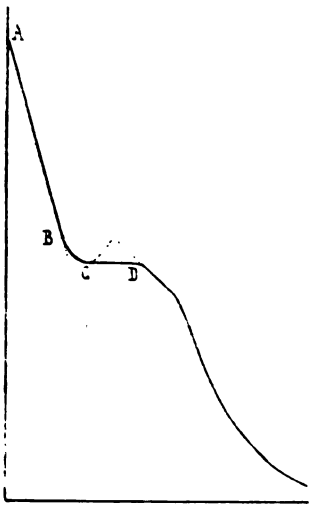
M = 122	P' = 20,065	P = 8,918
	C' = 65°2	C = 32°5
	K = 492	

La moyenne de ces résultats est 498. Dans la pratique, on peut prendre pour constante cryoscopique du camphre le nombre 500 : cette valeur élevée est un argument de plus en faveur de l'adoption du camphre comme solvant cryoscopique.

Pour déterminer le poids moléculaire d'un corps, en utilisant le camphre comme dissolvant, je me suis arrêté à la méthode suivante, qui a l'avantage d'être aussi précise que simple et rapide et de ne pas exiger d'appareillage spécial.

Un poids connu de camphre est introduit avec une quantité pesée de substance dans un tube à essais ordinaire, disposé suivant l'axe d'un bain de paraffine. On chauffe jusqu'à ce que le mélange soit entièrement fondu : un thermomètre ordinaire, gradué en degrés, est disposé de manière que son réservoir occupe le centre du mélange liquide; si les divisions de l'échelle thermométrique sont suffisamment espacées, on peut apprécier le 1/5 et même à la loupe, le 1/10 de degré. On agite avec le thermomètre jusqu'à ce que la masse soit homogène en tous ses points, on laisse refroidir aussi lentement que possible et on note les températures de 30 en 30 secondes. Si, à l'aide des résultats obtenus, on trace la courbe de refroidissement du système, en portant en abscisses les temps et en ordonnées les températures, on observe que cette ligne se décompose en plusieurs tronçons : une droite AB s'incurve suivant BC et se raccorde à un palier horizontal CD plus ou moins net, suivant la rapidité du refroidissement; les points figuratifs du système dessinent enfin une courbe qui descend d'abord très rapidement, puis de plus en plus lentement au fur et à mesure que la température du bain se rapproche de la température extérieure. J'ai pris pour point de solidification commençante, non pas la température correspondante au palier CD, mais bien celle qui correspond au point B. Dans ces conditions, non seulement l'agitation est inutile, mais il vaut même mieux s'en dispenser : l'expérience m'a montré à plusieurs reprises que

le phénomène est alors plus net, le refroidissement est plus lent, car l'air n'est pas renouvelé à la surface du liquide qui se congèle, l'observation du thermomètre est plus facile et les résultats sont d'autant plus réguliers que la surfusion n'est pas à craindre dans les conditions où on opère. Soit t la température de solidification commençante; on a : $C' = 178° - t$. Il est indispensable de faire subir à la température lue la correction provenant de ce que la colonne thermométrique n'est pas entièrement immergée.



On ajoute de nouveau un poids connu de substance au mélange en expérience et on recommence l'opération précédente pour fixer la valeur de C''.

Il est à noter que les poids de camphre volatilisé pendant la durée des opérations précédentes sont toujours très faibles, étant donnée surtout la rapidité de l'expérience.

Pour être en mesure d'apprécier le degré de précision de la méthode, j'ai déterminé les poids moléculaires d'un certain nombre de corps connus, choisis à dessein comme appartenant à des fonctions chimiques différentes. Dans le but de simplifier le calcul, je suis parti de 10 gr. de camphre, pesé sous forme de pastilles auxquelles j'ai ajouté d'abord 1 gr. de substance, puis à nouveau le même poids du composé en expérience. Dans ces conditions, $P' = 10$, $P'' = 20$, et la formule (1) devient :

$$M = 10.000 \frac{C'' - C'}{C''C'}$$

Je transcris ci-après les résultats :

1° Pyrocatéchine :

$C' = 41°5$ $C'' = 80°$

$M = 115$

Le poids moléculaire de la pyrocatéchine, calculé d'après sa formule, est 110.

2° Tribromophénol

$C' = 14°2$ $C'' = 27°2$

$M = 336$

Le poids moléculaire du tribomophénol, calculé d'après sa formule, est 331.

3° Vanilline :

$P' = 20$ $P'' = 30$

$C' = 49°5$ $C'' = 66°5$

$M = 154$

Le poids moléculaire de la vanilline, calculé d'après sa formule, est 152.

4° Benzophénone :

$C' = 24°$ $C'' = 43°$

$M = 184$

Le poids moléculaire de la benzophénone, calculé d'après sa formule, est 182.

5° Oxalate de méthyle :

$C' = 32°2$ $C'' = 53°$

$M = 121$

Le poids moléculaire de l'oxalate de méthyle, calculé d'après sa formule, est 118.

$C' = 24°$ $C'' = 43°$

$M = 134$

7° Silicium-tétraphényle :

$C' = 13°8$ $C'' = 26$

$M = 340$

Le poids moléculaire du silicium-tétraphényle, calculé d'après sa formule, est 336.

L'écart moyen entre les résultats expérimentaux et la valeur théorique calculée est seulement de 1,6 0/0. Cette concordance remarquable tient, sans doute, d'une part, à la valeur élevée de la constante cryoscopique du camphre, la plus élevée peut-être de

celles de tous les solvants qui ont été proposés pour la détermination des poids moléculaires; d'autre part, à la précision de la méthode graphique pour la fixation de la température de solidification commençante.

Au cours de cette étude, je n'ai étudié qu'un nombre relativement restreint de composés définis. Ces composés définis ont été choisis systématiquement dans des fonctions chimiques différentes, mais malgré cela, a-t-on le droit de généraliser et de dire que la méthode donnera toujours des résultats sur lesquels on puisse compter?

Les courbes de fusibilité des mélanges binaires contenant du camphre ne sont pas toujours aussi simples que celles dont l'allure a été décrite précédemment; en particulier, le camphre jouit de la propriété de donner avec certains composés organiques des composés définis par simple addition. Un certain nombre de ces combinaisons ont été décrites par des auteurs qui n'ont pas toujours apporté des preuves suffisantes pour établir leur existence et déjà, en 1848, dans ses « Recherches sur des combinaisons du camphre », Bineau (1) « mettait en garde les chimistes contre la tendance qui pourrait les entraîner trop vite à admettre une composition fixe et une constitution définie ». Cependant, deux combinaisons binaires de camphre semblent avoir été démontrées par l'étude systématique des courbes de fusibilité. La première en date a été établie par M. Caille (2) : le camphre donne avec la résorcine une combinaison équimoléculaire fondant à 28°,5; la seconde a été mise en évidence par MM. Wood et Scott (3) : le camphre se combine, molécule à molécule, avec le phénol, pour donner un composé d'addition dont le point de fusion est à — 18°,6.

On sait que cette action chimique ne trouble pas l'application de la loi de Raoult; même dans le cas où le corps dissous existe dans la dissolution à l'état de combinaison avec le dissolvant, il est aisé de démontrer qu'on obtient l'abaissement moléculaire réel de ce corps, supposé non combiné, en multipliant le coefficient d'abaissement à l'origine par le poids moléculaire du corps supposé libre.

Enfin, il est possible que le camphre présente avec certains composés des relations d'isomorphisme suffisamment étroites pour

(1) Bineau. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 24, p. 326; 1848.
(2) Caille. *C. R.*, t. 148, p. 1458; 1909.
(3) Wood et Scott. *Chem. Soc.*, t. 97, p. 1573; 1910.

Je transcris ci-après les résultats :

1° Pyrocatéchine :

$C' = 41°5$ $C'' = 80°$

$M = 115$

Le poids moléculaire de la pyrocatéchine, calculé d'après sa for est 110.

2° Tribromophénol

$C' = 14°2$ $C'' = 27°2$

$M = 336$

Le poids moléculaire du tribomophénol, calculé d'après sa for est 331.

3° Vanilline :

$P' = 20$ $P'' = 30$

$C' = 49°5$ $C'' = 66°5$

$M = 154$

Le poids moléculaire de la vanilline, calculé d'après sa form est 152.

4° Benzophénone :

$C' = 24°$ $C'' = 43°$

$M = 184$

Le poids moléculaire de la benzophénone, calculé d'après sa f mule, est 182.

5° Oxalate de méthyle :

$C' = 32°2$ $C'' = 53°$

$M = 121$

Le poids moléculaire de l'oxalate de méthyle, calculé d'après sa f mule, est 118.

$C' = 24°$ $C'' = 43°$

$M = 134$

7° Silicium-tétraphényle :

$C' = 13°8$ $C'' = 26$

$M = 340$

Le poids moléculaire du silicium-tétraphényle, calculé d'après formule, est 336.

L'écart moyen entre les résultats expérimentaux et la vale théorique calculée est seulement de 1,6 0/0. Cette concorda remarquable tient, sans doute, d'une part, à la valeur élevée de nstante cryoscopique du camphre, la plus élevée peut-être

es de tous les solvants qui ont été proposés pour la détermina-
des poids moléculaires; d'autre part, à la précision de la
ode graphique pour la fixation de la température de solidifi-
n commençante.

u cours de cette étude, je n'ai étudié qu'un nombre relative-
t restreint de composés définis. Ces composés définis ont été
sis systématiquement dans des fonctions chimiques diffé-
es, mais malgré cela, a-t-on le droit de généraliser et de dire
la méthode donnera toujours des résultats sur lesquels on
se compter?

es courbes de fusibilité des mélanges binaires contenant du
phre ne sont pas toujours aussi simples que celles dont l'allure
décrite précédemment; en particulier, le camphre jouit de
ropriété de donner avec certains composés organiques des
posés définis par simple addition. Un certain nombre de ces
binaisons ont été décrites par des auteurs qui n'ont pas tou-
s apporté des preuves suffisantes pour établir leur existence
éjà, en 1848, dans ses « Recherches sur des combinaisons du
phre », Bineau (1) « mettait en garde les chimistes contre la
ance qui pourrait les entraîner trop vite à admettre une com-
ion fixe et une constitution définie ». Cependant, deux com-
sons binaires de camphre semblent avoir été démontrées par
le systématique des courbes de fusibilité. La première en
a été établie par M. Caille (2) : le camphre donne avec la
cine une combinaison équimoléculaire fondant à 28°,5; la
de a été mise en évidence par MM. Wood et Scott (3) : le
hre se combine, molécule à molécule, avec le phénol, pour
er un composé d'addition dont le point de fusion est à —
.

sait que cette action chimique ne trouble pas l'application
loi de Raoult; même dans le cas où le corps dissous existe
la dissolution à l'état de combinaison avec le dissolvant, il
isé de démontrer qu'on obtient l'abaissement moléculaire réel
e corps, supposé non combiné, en multipliant le coefficient
issement à l'origine par le poids moléculaire du corps supposé

fin, il est possible que le camphre présente avec certains
osés des relations d'isomorphisme suffisamment étroites pour

(1) Bineau. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. **24**, p. 326; 1848.
(2) Caille. *C. R.*, t. **148**, p. 1458; 1909.
(3) Wood et Scott. *Chem. Soc.*, t. **97**, p. 1573; 1910.

qu'il puisse donner avec ces composés une série ininterrompue de cristaux mixtes. Un exemple a été signalé par M. Vanstone (1), qui a montré que les courbes de fusibilité du solidus et du liquidus des mélanges en toutes proportions de camphre et de bornéol affectaient la forme d'un fuseau. Dans les cas particuliers de cette nature, toute détermination de poids moléculaire par la cryoscopie est illusoire; suivant l'expression de Raoult, « les lois cryoscopiques ne s'observent pas, parce que la condition essentielle de leur validité n'est pas remplie ».

(Faculté des Sciences de Lille)

N° 103. — Sur la stabilité des hypoiodites; par V. AUGER.

(12.6.1912)

Il ressort nettement des expériences de Förster et Gyr (*Zeitschr. f. Elektrochimie*, t. **9**, p. 1, 1903), que les hypoiodites sont extrêmement peu stables en solution concentrée et que, dans le système $I^2 + 2\,NaOH \rightleftarrows IONa + INa + H^2O$ l'hypoiodite disparait par suite de la formation d'iodate, bien qu'il en reste, à froid des traces persistantes pendant un très long espace de temps. Aussi ai-je été très étonné des résultats obtenus par Lunge et Schoch (*D. ch. G.*, t. **15**, p. 1883; 1882) au sujet de la stabilité de l'hypoiodite de calcium. L'invraisemblance des résultats analytiques obtenus indiquait une erreur dans le choix de la méthode employée pour effectuer les dosages. D'après les auteurs, une solution d'iode dans un lait de chaux, filtrée après quelques heures de contact, contiendrait 14,6 0/0 d'iode actif; après 24 h. 11 0/0; au bout de 7 jours 10,8 0/0; au bout de 9 jours, 9,5 0/0 et cette solution soumise à l'ébullition pendant 7 heures ne perdrait que 53 0/0 de sa valeur, contenant encore par conséquent plus de 4 0/0 d'iode actif! Le procédé analytique suivi par Lunge et Schoch était le suivant : 1) On fixe le titre d'une solution d'hypochlorite de chaux par la méthode de Penot et on détermine sa valeur décolorante vis-à-vis d'une solution de carmin d'indigo; 2) On prend 20 cc. de la solution d'hypoiodite de calcium à doser, et on l'additionne d'un volume connu de carmin d'indigo en excès; au bout d'un quart d'heure on détruit l'excès de carmin d'indigo avec un volume connu d'hypochlorite de calcium; et enfin 3) on détermine l'excès d'hypochlorite par la méthode de Penot, à l'arsénite.

(1) VANSTONE. *Chem. Soc.*, t. **95**, p. 599; 1909.

J'ai repris ces expériences et j'ai constaté tout d'abord que la solution incolore d'iode dans la chaux, préparée en suivant les indications des auteurs, ne contenait pas la moindre trace d'hypoiodite. Elle ne donne aucune des réactions de ces sels, et le précipité verdâtre obtenu par addition d'un sel de cobalt n'est autre chose qu'un sous-sel qui se forme également en employant une solution de chaux mélangée d'iodure et d'iodate de calcium. Cependant il est parfaitement exact que cette solution décolore le carmin d'indigo; mais la cause en est due simplement à la chaux caustique qu'elle contient et qui détruit, même à froid, cette matière colorante. Berzélius a, le premier, constaté que les alcalis décolorent le carmin d'indigo: Gros-Renaud (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, t. 24, p. 343) écrit : « l'eau de chaux à froid, en présence de l'air, fournit avec ce colorant un mélange jaunâtre contenant les acides sulfoflavique et sulforufique ». Il est facile de comprendre maintenant les résultats obtenus par Lunge et Schoch : la solution de chaux se carbonatant à l'air perdait peu à peu son alcalinité et donnait des teneurs de plus en plus faibles en « hypoiodite ». Par l'ébullition, il se précipitait de la chaux moins soluble à chaud qu'à froid, ce qui explique la diminution de la valeur décolorante de la solution vis-à-vis du carmin d'indigo.

Action des bicarbonates alcalins sur les hypoiodites.

Förster et Gyr (*loc. cit.*) ont constaté que l'addition d'une forte quantité de bicarbonate alcalin à une solution d'hypoiodite fournit de l'iode libre, mais que l'hypoiodite n'est pas totalement décomposé. Pour le prouver, ils ajoutent à 5 cc. de solution N/10 d'iode 25 cc. de $KHCO^3$ à 5 0/0 et, en titrant ensuite l'iode de l'hyposulfite, ils constatent qu'il y a eu formation d'hypoiodite. Je ne puis considérer cette manière d'opérer comme rigoureuse. D'abord il faut s'entendre sur l'expression « addition de bicarbonate » à la solution d'hypoiodite. En effet, le bicarbonate de potassium pur, dissous dans l'eau perd une notable proportion de CO^2 et de plus la solution d'hypoiodite étant toujours alcaline, on obtient forcément une solution qui contient du carbonate alcalin et donne fatalement naissance à de l'hypoiodite. Une autre objection peut être faite à la manière d'opérer de ces auteurs: ils ajoutent à la solution d'iode, une solution concentrée de bicarbonate dans la proportion énorme de 100 mol. $KHCO^3$ pour 1 at. I et effectuent le dosage d'iode avec l'hyposulfite dans cette solution ; or, il n'est nullement certain qu'on puisse comparer un dosage fait dans ces conditions,

avec ceux qui sont toujours effectués en solutions diluées ; cette différence dans le résultat des dosages peut provenir de ce qu'en des solutions contenant cette énorme quantité de bicarbonate l'hyposulfite n'est pas transformé en tétrathionate par la solution d'iode.

Voici, à l'appui de cette opinion, les résultats de quelques essais effectués en employant une solution de bicarbonate bien saturée de CO^2, contenant 25 0/0 de $KHCO^3$, et une solution d'iode N/10.

I.	$KHCO^3$.	Eau	Hyposulfite.	perte en I °/₀
10cc	0	250cc	7cc,8	0
»	50	0	5,4	31
»	50	250	7,4	5
»	50	250 saturée de CO^2	7,7	1,5
»	50	250 acidulée d'HCl	7,75	1,3

La simple dilution de la solution bicarbonatée avec de l'eau pure change complétement les conditions de réaction de l'hyposulfite, et la perte en iode passe de 31 à 5 0/0. Comme les deux derniers résultats étaient cependant un peu faibles, j'ai voulu voir si, sous l'influence du temps, le mélange iode-bicarbonate changerait de titre ; il n'en est rien : on a obtenu après 4 jours de contact 7cc,7 et au bout de 12 jours 7cc,7. De plus, en cherchant l'iodate qui aurait pu se former, en acidulant la solution décolorée à l'hyposulfite, on ne trouve pas d'iode déplacé. Or il est bien évident que s'il se formait de l'hypoiodite dans ces solutions celui-ci se serait partiellement transformé en iodate, et qu'au bout de 12 jours la quantité de ce sel serait considérable. Il faut donc ou bien admettre que le dosage d'iode à l'hyposulfite en présence d'une solution concentrée de bicarbonate ne s'effectue pas comme en solution diluée, ou bien que l'hypoiodite qui existerait dans la solution serait dans un état tel qu'il ne se transformerait pas en iodate, autrement dit qu'il ne posséderait plus les propriétés admises pour les hypoiodites.

Je ferai de plus remarquer que la solution d'iode et de bicarbonate saturées de CO^2, additionnée d'acétone fournit de l'acétone monoiodée et pas la moindre trace d'iodoforme.

On a noté récemment l'influence qu'exerce la présence d'un excès de bicarbonate sur les résultats des dosages d'iode à l'hyposulfite ; ici encore, il faut s'entendre sur le sens de l'expression : « solution de bicarbonate ». Les bicarbonates alcalins sont fortement hydrolysés en solution aqueuse et, dans ce cas les résultats

obtenus devront être rapportés au système $MHCO^3 \rightleftarrows MHCO^3 + M^2CO^3 + CO^2 + H^2O$ qui se rapproche d'autant plus du premier que le CO^2 est en plus forte quantité: cela a été si bien compris par les chimistes que plusieurs traités d'analyse recommandent l'emploi de solutions de $NaHCO^3$ additionnées de quelques centicubes de HCl, ce qui revient à saturer la solution de gaz CO^2.

Voici d'ailleurs quelques résultats obtenus dans des conditions assez variées pour qu'on puisse se rendre compte de l'influence exercée par ces divers facteurs. On a employé 10 cc. I N/10=10 cc. Hypo avec $KHCO^3$ à 25 0/0 :

$KHCO^3$	Eau	Hyposulfite	Perte en iode
10cc	100	9,8	2
20	100	8,8	12
20	100	9,8	2
20	100	8,8	12
20	0	7,4	26
5	250	9,95	0,5
5	250 saturée CO^2	10	0
10	250 —	10	0
20	250 —	9,95	0,5
10	500 —	9,85	1,5

On voit d'après ces résultats que le dosage d'iode à d'hyposulfite est parfaitement normal si l'on n'emploie pas un excès trop considérable de bicarbonate, et surtout si la solution contient une forte quantité de CO^2 empêchant son hydrolyse.

Il résulte de cette étude : 1° qu'il ne se forme pas d'hypoiodites par l'action de bicarbonates alcalins sur l'iode; 2° que ceux-ci sont totalement décomposés en présence d'un excès de CO^2 ; 3° que la perte en iode observée en présence des bicarbonates dans les conditions habituelles, provient de l'hydrolyse de ces sels et de l'action du carbonate alcalin qui en résulte.

N° 104. — Sur les periodates alcalins: par M. V. AUGER.

(12.6.1912)

Poursuivant l'étude de la décomposition des iodates par H^2O^2, j'ai été amené à rechercher si ceux-ci étaient peroxydés par l'ozone, et j'ai constaté qu'en solution aqueuse, neutre ou alcaline, ils n'étaient pas attaqués par ce gaz.

Pour rechercher le periodate qui aurait pu se former j'ai précipité la solution par $AgNO^3$ qui fournit un précipité blanc d'iodate, en présence d'une trace de periodate, il aurait dû se former du periodate d'argent basique de couleur brune; la réaction est sensible, car la solution étudiée, additionnée intentionnellement de periodate alcalin (2 gouttes de sol. N/100), fournissait un précipité nettement nuancé de brun. Cette réaction est au moins aussi sensible que celle qui consiste à ajouter à la solution neutre des sels, une petite quantité de IK qui, sous l'influence du periodate, s'oxyde et met de l'iode en liberté. J'ai repris alors le travail de Garzarolli-Thurnlackh (*Monatsh.*, t. **22**, p. 955 ; 1901) au sujet de l'action de l'ozone sur IK ; d'après ce chimiste, il se forme comme produits d'oxydation de l'iode, de l'hypoiodite, de l'iodate et du periodate. Il ne peut y avoir aucun doute sur la formation des trois premiers produits, mais il m'a semblé que la réaction employée par Garzarolli-Thurnlackh pour démontrer l'existence du periodate, n'était pas convaincante.

Voici la série des opérations exécutées par cet auteur pour cette démonstration : la solution ozonée est précipitée par un excès d'$AgNO^3$; le précipité lavé à fond est mis en contact avec une solution de NaCl. On obtient ainsi, après filtration une solution qui peut contenir l'iodate et le periodate formés; cette solution est additionnée de IK, est soumise à l'action du gaz carbonique : l'iode mis en liberté par l'oxydation de IK par le periodate, indique la présence de ce composé. L'auteur dit expressément, en note : « Je me suis assuré qu'un mélange d'iodure et d'iodate, soumis à l'action de CO^2 pendant 2 heures ne produit aucune coloration ». Si ce fait était exact, la preuve de l'existence du periodate serait faite ; mais il n'en est rien : l'acide carbonique agit au contraire immédiatement sur un mélange de solutions d'iodure et d'iodate et met l'iode en liberté. Voici en effet les résultats de mes expériences à ce sujet. J'ai employé des solutions N/200 de IK et de IO^3K ; en saturant à part ces 2 solutions de CO^2, au moment du mélange il se produit une forte coloration brune, et en dosant immédiatement l'iode formé on trouve déjà $0^{at}.0171$ pour 1 mol. de IK ; la quantité d'iode libéré augmente d'ailleurs rapidement et atteint en 30' $0,^{at}1$ d'I. Pour des raisons que je développerai plus loin, j'ai recherché quelle pouvait être l'influence d'un bicarbonate alcalin sur cette réaction : l'introduction d'ions CO^3H' est de nature à la retarder considérablement en diminuant la concentration des ions H. Voici, sous forme de tableau, les résultats obtenus, à $+20^o$, avec des solutions de IK et KIO^3 N/200. Les quantités

d'iode mis en liberté sont données en atome-grammes pour une mol. de IK et 1/6 mol. de IO^3K.

$KHCO^3$ Mol.	Temps	5'	15'	30'	1 j.	2 j.	3 j.	5 j.
0 a. 0,0 ..	$\frac{At\,I}{100}$	1,7	5	10	20	30	40	40
0,1 ..		0,7	3	5	18	25	31	40
0,2 ..		traces	0,2	0,6	10	18	22	26
1 ..		traces	traces	traces	1,8	4	6	10
2 ..		?	?	traces	0,3	1	1,7	2
4 ..		0	0	0	?	0,15	0,3	0,8

Ces résultats nous montrent qu'en opérant avec les concentrations indiquées, il faut au moins $0^{mol},1$ de bicarbonate alcalin par mol. de IK pour éviter la mise en liberté d'iode pendant 5' environ, temps nécessaire pour un titrage. Il est important de noter cette condition lorsqu'on effectue le dosage d'un periodate d'après la réaction $IO^4M + 2\,IM + 2\,CO^2 + H^2O = IO^3M + 2I + 2\,MHCO^3$. La manière d'opérer de Garzarolli-Thurnlackh est donc défectueuse et il n'a nullement apporté la preuve de la formation de periodate. De mon côté, en opérant dans des conditions aussi variées que possible, je n'ai pu déceler dans la solution de IK ozonisée la moindre quantité de periodate, et je doute fortement qu'il s'en forme même des traces.

Dans le travail de Garzarolli-Thurnlackh il y a encore 2 points traités que j'ai repris parce qu'ils étaient en contradiction avec les résultats obtenus par Péchard (*C. R.*, t. **130**, p. 1705; 1900 et t. **128**, p. 1101). Le premier point est relatif aux proportions d'iode et d'iodate libérés dans l'action de O^3 sur IK; Garzarolli-Thurnlackh a montré que ces proportions étaient très variables et que la quantité d'I mise en liberté augmentait à peine tandis que l'iodate s'accumule dans la liqueur. Mes résultats sont absolument d'accord avec ceux de Garzarolli-Thurnlackh. Voici, à titre d'exemple, quelques chiffres :

Solution de IK à 1 0/0 traitée par un courant d'oxygène ozonisé :

	Temps d'action de l'ozone : 15'	30'	60'
	cc.		
I et IOM évaluées en cc d'hyposulfite N/10....	2,35	1,8	2,0
IO^3M — —	2,30	12,8	25

ces chiffres s'accordent complètement avec l'explication la plus plausible de cette réaction : l'ozone fournit en oxydant IK du

KOH + I, donc de l'hypoiodite ; celui-ci se transforme d'autre part rapidement en iodate, pendant qu'une portion reste dans la liqueur en formant l'équilibre bien connu : $2I + 2KOH \rightleftharpoons IOK + KI + H^2O$ il n'y a donc nullement lieu d'envisager l'hypothèse d'après laquelle il se formerait d'abord du periodate qui réagirait ensuite sur IK en donnant de l'iode et de l'iodate.

Le second point traité par Garrazolli-Thunrlackh est relatif à l'action de IK sur KIO^4.

Philipp (*Pogg. Ann.*, t. **137**, p. 319; 1869), en soumettant à l'ébullition le mélange de ces 2 sels en solution aqueuse, a obtenu de l'iodate d'après : $3IO^4K + IK = 4IO^3K$; Péchard a suivi de plus près cette réaction et admet qu'à froid, en opérant avec des solutions très diluées, il se forme d'abord, par une 1re réaction qui s'effectue en une heure environ, de l'iode et du periodate basique ; une 2e réaction, beaucoup plus lente, et qui demande plusieurs jours pour s'effectuer complètement, fait disparaître l'iode d'abord formé :

$$A)\ 3IO^4Na + 2NaI + 3H^2O = 2IO^6Na^2H^3 + IO^3Na + 2I$$

$$B)\ 2IO^6Na^2H^3 + 2I = 3IO^3Na + 2NaI + 3H^2O$$

En répétant ces expériences, Garzarolli-Thurnlackh a trouvé que dans la 1re phase la quantité d'iode libéré n'était pas de 1/12 de celle qui serait mis en liberté par réduction totale du periodate, comme l'exige la réaction (A) de Péchard, mais que cette quantité est de 1/10. De plus, en laissant s'effectuer la 2e phase, il n'y a jamais décoloration complète de la liqueur, mais qu'au bout de 408 h., il en reste environ 1/4 de ce qui avait été mis en liberté au début. Garzarolli-Thurnlackh ne donne d'ailleurs aucune formule de réaction pour expliquer ses résultats analytiques.

J'ai recommencé l'étude de cette réaction, et je ne puis confirmer ni l'un ni l'autre de ces travaux. Les auteurs ont en effet certainement négligé, ou accordé une trop faible importance, à l'action de l'acide carbonique de l'air sur la solution : celui-ci agit avec une extrême rapidité, et trouble absolument la marche des réactions citées plus haut. Voici, brièvement relatées, mes expériences à ce sujet : le mélange des solutions diluées d'iodate et d'iodure en excès fournit, par une réaction *immédiate* 1/12 de l'iode disponible suivant la réaction (A) de Péchard ; mais aussitôt débute la réaction (B) et la quantité d'iode contenue dans la solution, diminue rapidement ; au bout d'une heure, il n'en reste plus que 40 0/0

environ. Voici d'ailleurs un tableau qui montre la diminution du taux de l'iode dans cette solution :

On mélange 250 cc. d'une solution contenant $2^{gr},49$ de $NaIO^4$, avec 25 cc, de INa à 20 0/0 ; on effectue, chaque fois sur 10 cc. du mélange le dosage de l'iode libre : calculé pour I^2, hyposulfite $2^{cc},8$.

Temps	Hyposulfite	Temps	Hyposulfite
3'	2,75	1 h.	1,05
9'	2.5	2	0,6
15'	2,25	3	0,4
25'	1,9	4	0,25
35'	1,65	20	0,08

En acidulant 10 cc. de cette solution presque incolore, on trouve une quantité d'iode correspondant à $33^{cc},6$ d'hyposulfite, ce qui donne bien pour $3^{cc},8$ 1/12 de l'iode disponible total. On voit que la première réaction est immédiate et que, au bout de 3' il y a déjà une légère diminution de l'iode libéré au début. Ces résultats sont vérifiés par une autre expérience analogue : on mélange 2 solutions; l'une contenant le sel $IO^6K^2H^3$ (sel de Ihre), l'autre de l'iode dissous en IK, dans la proportion de 1 at. I pour 1 mol. du periodate. Voici les résultats obtenus avec 300 cc. de solution contenant $3^{gr},106$ de periodate basique, et en effectuant les dosages sur 10 cc. de liqueur.

Temps	Hyposulfite	Temps	Hyposulfite
	cc.		cc.
2'	4	1 h.	1,55
7	3,8	2	0,9
12	3,5	3	0,5
22	2,8	20	0,05
35	2,4		

Ces opérations ont été effectuées en évitant soigneusement l'accès de l'acide carbonique de l'air. Voici maintenant les résultats obtenus en opérant en vases largement ouverts, et au bout de une heure de contact.

	Iode libre calculé pour I^2 (réaction A)	Trouvé
	cc	cc.
En vase à col étroit	3,3	2,2
En gobelet large	3,3	3,5

Les résultats bruts sont donc très voisins de ceux qu'a obtenus Péchard, mais la réaction est profondément différente : ici il y a

en superposition de 3 phénomènes : 1° au début, mise en liberté de l'iode d'après la réaction (A) ; 2° pendant la durée de l'heure, diminution du taux d'iode d'après la réaction (B), et 3° mise en liberté d'iode par suite d'une réaction secondaire, provenant de l'action de CO^2 sur le periodate basique ; celui-ci, en solution, est fortement hydrolysé ; l'alcali libre se carbonate et rompt l'équilibre qui tend à s'établir entre les produits de l'hydrolyse ; le periodate neutre formé réagit aussitôt sur l'iodure et remet de l'iode en liberté, de sorte que, dans les conditions de l'expérience, le taux de celui-ci reste à peu près constant ; mais il suffit de déterminer alors la quantité de periodate restant dans la solution pour voir que celui-ci a diminué au point qu'il n'en reste plus qu'environ 40 0/0 de la quantité qu'on devrait trouver d'après la réaction (A) ; ainsi dans les deux expériences précédentes, le dosage du periodate restant devait donner, d'après la réaction (A) une quantité d'iode correspondant à 6cc,6 d'hyposulfite, et on en trouve réellement 3 cc. et 2cc,5. Naturellement, il reste à la fin de la réaction une quantité plus ou moins considérable d'iode et la liqueur ne se décolore jamais puisqu'une partie du periodate a réagi suivant la réaction $IO^4Na + 2\,INa + CO^2 + H^2O = IO^3Na + 2\,NaHCO^3 + I^2$. D'ailleurs, le phénomène est encore plus compliqué que ne l'indiquent ces réactions : en effet, l'alcali mis en liberté par suite de l'hydrolyse du periodate basique réagit en partie sur l'iode libre en donnant de l'hypoiodite qui se transforme en iodate ; c'est même la cause de la réaction B, ce qui rend compte de sa longue durée, et aussi de ce fait qu'il reste à froid pendant un temps indéfini, une trace d'iode dans la solution. La présence de l'hypoiodite est d'ailleurs facile à démontrer en ajoutant un peu d'acétone à la solution ; il se forme immédiatement de l'iodoforme. La solution aqueuse de periodate basique est tellement sensible à l'action du CO^2 qu'il suffit de souffler légèrement dans un tube contenant un mélange de cette solution avec quelques gouttes d'iodure pour voir se produire une coloration jaune, par déplacement d'iode. C'est d'ailleurs en utilisant cette réaction que j'ai dosé le periodate contenu dans les mélanges étudiés ; on ajoute à la liqueur 1 gr. de $NaHCO^3$ et on y verse 100 cc. environ d'eau chargée de CO^2 au moyen d'un siphon à eau de Seltz ; la mise en liberté d'iode est immédiate d'après la réaction citée plus haut. Ce dosage a d'ailleurs été utilisé avant moi par E. Müller et O. Friedberger (*D. ch. G.*, t. **35**, p. 2655) à l'occasion d'un travail sur la formation des periodates par électrolyse.

En résumé il résulte de mes expériences que : 1° Il n'est nulle-

ment démontré qu'il se forme du periodate dans l'action de l'ozone sur une solution d'iodure de potassium, et je l'ai vainement cherché ; 2° l'action d'un periodate alcalin neutre sur une solution d'iodure est immédiate avec mise en liberté de 1/12 de l'iode que peut fournir ce système par acidulation ; 3° l'action de l'acide carbonique de l'air a faussé les résultats des expériences faites précédemment à ce sujet par les deux auteurs précités.

N° 105. — Sur la décomposition du nitrate d'uranyle par la chaleur ; par M. P. LEBEAU.

(14.6.1912)

La décomposition du nitrate d'uranyle par la chaleur a fait l'objet d'un grand nombre d'observations. Il est cependant difficile de trouver des indications concordantes sur la nature des produits formés dans des conditions déterminées. Nous avons dû reprendre cette question pour compléter l'étude du nitrate d'uranyle à deux molécules d'eau dont nous avons indiqué antérieurement la préparation.

Ce nitrate d'uranyle se décompose d'une façon différente, selon qu'il est maintenu longtemps à une température donnée ou qu'il est chauffé progressivement et dans un temps relativement court jusqu'au point où sa destruction devient totale.

Lorsqu'on abandonne à l'étuve à 105° le nitrate d'uranyle à 2 H^2O, il diminue de poids d'une façon constante. Après quarante heures, la perte de poids pour 109 gr. de matière est de 8 gr., soit 7,33 0/0. Le produit ne change pas d'aspect, mais il n'est plus complètement soluble dans l'éther anhydre. La partie dissoute dans l'éther, isolée par évaporation du dissolvant dans un courant d'air sec à froid, possède les propriétés et la composition du nitrate employé. L'analyse donne, en effet, les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour $(NO^3)^2UO^2 2H^2O$
U^3O^8 0/0.....	65.11	65.19	65.17	65.30

La solution éthérée enlève donc simplement le sel resté inaltéré.

Le résidu laissé par l'éther est également insoluble dans l'eau. C'est une poudre jaune pâle très ténue, ne contenant pas de pro-

(1) P. Lebeau, *C. R.*, t. **152**, p. 439; 1911.

duits nitrés. Sa composition est celle de l'hydrate uranique UO^3H^2O.

	I.	II.	III.	Calculé pour UO^3H^2O.
U^3O^8 0/0.....	91.99	92.06	92.08	92.33

Dans un autre essai effectué à 115°, les résultats ont été identiques. Si l'on élève la température, la décomposition s'accélère. A 120°, après quelques jours, le départ de l'acide azotique est tel que le produit brut a une teneur en uranium voisine de celle de l'hydrate uranique UO^3H^2O : (U^3O^8 0/0 91,28). A 150°, la décomposition beaucoup plus rapide est encore comparable, quant aux produits formés. Le composé soluble dans l'éther est le sel inaltéré :

U^3O^8 0/0.....	65.17	65.23

L'hydrate UO^3H^2O constitue la partie insoluble, mais il est dans ce cas accompagné d'une petite quantité d'un sel soluble dans l'eau. Il en résulte que la calcination du produit fournit une quantité d'oxyde U^3O^8 plus faible :

U^3O^8 9/0.....	91.79	91.70

Jusqu'à la température de 150°, l'action de la chaleur sur le nitrate d'uranyle peut être représentée par l'équation suivante :

$$(NO^3)^2UO^2 2H^2O = 2NO^3H + UO^3H^2O$$

Si le nitrate d'uranyle est, au contraire, chauffé assez rapidement, son altération n'est pas sensible, et il fond vers 180° en un liquide jaune d'or parfaitement limpide et restant facilement en surfusion (1). Par refroidissement lent, il donne d'abord une masse cristalline jaune, qui prend vers 160° une teinte rouge orangé rappelant celle du bichromate de potassium. Cette forme nouvelle du nitrate d'uranyle, chauffée à 170°, reproduit les cristaux jaunes semblables à ceux que l'on obtient par refroidissement rapide.

Au-dessus de son point de fusion, le sel perd de l'acide azotique, mais il garde l'aspect d'un liquide limpide jusqu'à 245°, puis la décomposition s'effectue d'une façon intense avec dégagement de vapeurs nitreuses et apparition d'un précipité jaune orange. La température reste pendant un certain temps stationnaire. Il se

(1) A. Wasiljew a donné comme point de fusion 179°,3 (*Journ. Soc. phys. chim., R.*, t. **42**, p. 570; 1910).

produit tout d'abord une masse pâteuse, puis compacte, formée d'un mélange d'anhydride uranique UO^3, de l'hydrate UO^3H^2O et de nitrate non décomposé. Ce dernier corps est facilement éliminé par un lavage à l'éther anhydre. La composition de ce mélange de l'anhydride et de son hydrate varie d'une opération à l'autre :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour UO^3.	Calculé pour UO^3H^2O.
U^3O^8 0/0.....	91.44	96.75	97.00	97.58	98.13	92.33

Ces variations dépendent de la durée de la chauffe et résultent de la superposition de deux réactions, ainsi que nous allons l'établir.

Si l'on maintient le nitrate d'uranyle en fusion pendant 15 à 20 minutes au-dessous de 245°, à 230° par exemple, il perd de l'acide, tout en restant limpide. Coulé sur une plaque émaillée, il se solidifie en une masse vitreuse parfaitement transparente, incomplètement soluble dans l'éther. Le résidu laissé par ce dissolvant est formé d'hydrate uranique et d'un composé soluble dans l'eau possédant les propriétés d'une combinaison éthérée de nitrate anhydre d'uranyle. Additionné d'une petite quantité d'eau, il s'hydrate et devient soluble dans l'éther (1). La formation de nitrate anhydre est ici expliquée par le mode même de préparation donné pour ce corps par M. Marketos (2) et qui consiste à faire passer sur du nitrate à $3H^2O$, un courant de gaz carbonique chargé de vapeurs d'acide azotique à la température de 170° à 180°. Si l'action de la chaleur est prolongée, l'hydrate uranique se précipite au sein de la masse et le produit coulé est alors opaque. La perte de poids d'une même masse du sel fondu permet de juger de l'importance de la décomposition à diverses températures. Après une heure à 200°, elle est de 2,26 0/0, et pendant le même temps à 220°, elle atteint 9,10 0/0. A 235°, elle est beaucoup plus élevée et correspond à 24,35 0/0 pour 40 minutes de chauffe. Dans l'expérience ayant fourni ce dernier résultat, on a isolé, en lavant rapidement à l'eau la partie insoluble dans l'éther, de l'hydrate uranique en cristaux d'aspect rhombique (U^3O^8 92,44). Si la durée de la chauffe est encore augmentée, l'hydrate uranique renferme alors des proportions plus ou moins grandes d'anhydride uranique.

(1) Nous avons reconnu que le nitrate anhydre est insoluble dans l'éther et se combine avec ce liquide.

(2) Marketos. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 11, p. 245; 1912.

En résumé, la décomposition du nitrate d'uranyle par la chaleur commence à une température voisine de 100°. Elle donne lieu d'abord à de l'acide azotique et à de l'hydrate uranique. Dès que le point de fusion du sel est atteint, il se produit, en outre, une déshydratation partielle de la masse avec formation de nitrate anhydre, dont la destruction va se superposer à celle du sel hydraté. Ainsi s'explique la formation du mélange d'anhydride uranique et de son hydrate que l'on obtient dans la décomposition du sel fondu.

N° 106. — Sur la fabrication de poteries de terre cuite provenant de fouilles opérées dans la Susiane ; par M. Albert GRANGER.

(10.6.1912)

M. Pottier, conservateur de la céramique antique au Musée du Louvre, a bien voulu confier à mon examen des poteries de terre cuite et de l'argile provenant des fouilles de la mission Morgan. Les résultats obtenus dans ce travail m'ont paru assez intéressants au point de vue de l'histoire de la technologie céramique pour mériter d'être signalés.

Les échantillons que j'ai eus à ma disposition comprenaient des poteries pour ainsi dire intactes, des débris de poteries appartenant à des âges divers et que les archéologues divisent en deux périodes et une argile provenant des fouilles.

1° Poteries.

L'examen de ces poteries nous montre qu'elles appartiennent à deux types différents au point de vue technique ; les unes sont façonnées à la main, les autres sont tournées.

A. *Poteries façonnées à la main.* — Les trois petits vases que nous avons examinés laissent voir que l'habileté des ouvriers qui les façonnaient était assez diverse si ces vases sont de la même époque.

Les numéros A 6788 et A 6747 sont des exemples d'une fabrication très primitive. L'argile qui a servi à leur confection était assez fine, comme le sont du reste la plupart des marnes argileuses qui servent encore de nos jours à faire les poteries de terre cuite. La matière première devait être plastique. Le façonnage à la main est très grossier, on relève en effet sur les vases des variations d'épaisseur notables. L'ouvrier n'a pris le soin de lisser ni l'extérieur ni l'intérieur. Au toucher, la surface est extrêmement

rugueuse, non par suite de la nature sableuse, mais à cause du façonnage incomplet. La pâte ne laisse voir aucun corps étranger ajouté à dessein comme dégraissant. La poterie a été faite avec l'argile telle qu'on la trouvait, après simple malaxage.

Le numéro A 6785 présente un aspect beaucoup plus fini, il donne de loin presque l'aspect d'une pièce tournée, mais quand on l'examine de plus près et qu'on palpe l'objet on se rend compte qu'il a dû être fait à la main sans le secours du tour par des gens plus exercés que les auteurs des poteries précédentes. L'extérieur est plus lisse et l'intérieur est plus uni que celui des vases précités. Néanmoins on n'y remarque pas le lissage de la surface externe que l'on voit sur les pièces tournées.

B. *Pièces tournées.* — Nous croyons pouvoir ranger le vase A 7873 parmi les vases obtenus au moyen du tour. On y relève bien quelques irrégularités mais je crois qu'on peut tout aussi bien les attribuer à l'imperfection du tour ou au manque d'habileté des façonniers qu'à la cuisson. J'ai observé sur un autre vase des traces qui semblent dénoter également un tournage assez primitif. Sur les pièces que j'ai eues à ma disposition, je ne vois pas trace de tournassage. Les poteries ont été simplement tournées et l'on s'est borné à les faire sécher, une fois sorties du tour, sans chercher à leur donner, après raffermissement, une surface plus lisse et plus régulière.

La matière première employée dans la confection de ces poteries était une marne argileuse assez ferrugineuse. Sur une poterie cuite il est impossible de déterminer avec certitude la nature chimique véritable de la matière première. J'ai pu me procurer un échantillon d'argile de même provenance que ces poteries, c'est-à-dire d'une terre qui servait à confectionner des tablettes sur lesquelles on écrivait, et l'attaque à l'acide sulfurique m'a permis, après dosage de l'acide carbonique du calcaire présent dans la masse, de déduire comme composition moyenne :

Eau combinée	4,08
Humidité	2,70
Calcaire	37,58
Matière argileuse	20,57
Sable et débris rocheux	27,10

Une semblable argile cuit bas, avec une teinte jaunâtre prononcée, sa fusibilité est assez grande. J'ai pu constater, du reste, que tant cette argile que les poteries examinées fondaient au tour à

porcelaine dure (vers 1400°) en un verre brun fortement ferrugineux.

Je ne donne pas cette argile comme représentant exactement l'argile employée dans la fabrication des poteries qui nous intéressent, je la présente comme un type des matières premières employées tant dans l'antiquité que de nos jours à la confection de produits similaires.

La faible teneur en argile explique du reste pourquoi on ne voit pas de traces de dégraissants dans la pâte. Avec plus de matière argileuse la terre eût collé aux doigts et se fût déchirée. Il me semble même permis de supposer qu'à des époques aussi reculées les potiers ont dû chercher des terres de plasticité convenable pour leur manière de travailler, éliminant avec soin aussi bien les matières trop grasses que les matières trop maigres qu'ils auraient eu également de peine à travailler : les premières collant aux mains, s'arrachant pendant le façonnage et se fissurant à la dessiccation et les secondes manquant de la cohésion et de la plasticité nécessaires pour recevoir une forme et la conserver. Peut-être ont-ils eu l'idée de couper les parties les plus grasses avec les plus maigres?

La cuisson de ces poteries a été effectuée à température assez basse comme l'indique leur porosité, très vraisemblablement entre 900° et 1000° et plus près de la première de ces températures que la seconde. Je n'ai aucune idée du genre de four qui a pu servir à cette cuisson. Les conversations que j'ai eues avec M. de Mecquinem, ingénieur qui a suivi les fouilles, à ce sujet me font croire que, si l'on a trouvé des vestiges de fours de potiers, ces ruines étaient dans un tel état de délabrement qu'il n'a pas été possible de les reconstituer.

2° *Débris de poteries.*

Les débris appartiennent à des vases ornés de dessins noirs de forme géométrique.

A. *Première période.* — Les débris proviennent de vases assez élancés de forme parfois, et d'une apparence assez régulière et fine pour permettre de supposer qu'ils ont pu être tournés. Les observations que m'a faites à ce sujet M. Pottier qui a eu l'occasion d'en examiner un grand nombre alors que mon étude n'a guère porté que sur des débris, m'obligent à cette restriction.

Les dessins noirs ont de l'épaisseur et du brillant; ils donnent l'impression d'un colorant posé avec un fondant. Je n'ai pas réussi à détacher cette matière noire sans entraîner avec elle des frag-

ments considérables du vase. J'ai renoncé alors à en faire une analyse quantitative et je me suis borné à rechercher les divers éléments constitutifs. J'ai trouvé du fer en quantité abondante, accompagné d'un peu de manganèse. Ces résultats concordent avec ceux indiqués par M. Foster (*Journal of the chemical American Society*) en analysant des poteries grecques.

Le colorant était constitué par un oxyde de fer manganésifère naturel, probablement de la magnétite.

Le fondant employé n'est pas un fondant plombeux, c'est un fondant alcalin renfermant très vraisemblablement de la chaux et de la soude combinées sous forme de silicate.

B. Les vases de la deuxième période offrent des dessins mats. Le colorant est de la même nature, mais il a été employé sans fondant, simplement posé comme au pinceau sur la poterie crue. Au feu le ton noir s'est développé mais naturellement sans prendre de glacé.

Je suis extrêmement surpris d'apprendre que ces poteries de la deuxième période sont postérieures notablement aux précédentes et je me demande si l'on n'est pas là en présence de produits fabriqués par deux peuples différents. Les traditions du métier n'ont pas pu passer des premiers aux seconds, car ces produits de la deuxième période sont inférieurs à ceux de la première; provenant du même peuple ils indiqueraient une décadence profonde.

Ces poteries comme les précédentes sont à base d'argile calcaire et ferrugineuses; elles fondent au four à porcelaine en donnant un verre brunâtre.

J'ajouterai que, comparés aux noirs des poteries grecques, les noirs de la Susiane sont moins beaux. La teinte est plus brune sur certains débris et surtout la couche est plus épaisse dans les parties bien glacées. Le noir des Grecs est plus mince, plus uni et plus fin. Il est posé sans lourdeur.

(Laboratoire d'essais de la Manufacture de Sèvres.)

N° 107. — Sur la composition d'une hache de cuivre provenant des fouilles opérées en Susiane; par M. Albert GRANGER.

(10.6.1912)

M. Pottier, conservateur de la céramique antique au Musée du Louvre, m'a demandé de bien vouloir examiner, au point de vue de sa composition, une hache en cuivre provenant des mêmes fouilles que les objets précités.

Le morceau qui m'a été confié avait été enveloppé dans un tissu aujourd'hui détruit et dont on voit encore la texture sur la couche de vert-de-gris qui recouvre le métal.

J'ai d'abord débarrassé le métal de la croûte saline extérieure. Le métal ainsi nettoyé m'a donné :

Fer	0,95
Plomb	0,44
Cuivre	98,70
Antimoine, Étain	traces

C'est donc du cuivre relativement pur.

(Laboratoire d'essais de la Manufacture Nationale de Sèvres.)

N° 108. — Action de l'eau oxygénée sur la glycérine; par M. Jean EFFRONT.

(5.6.1912)

Quand on distille un mélange d'eau oxygénée à 10 volumes et de glycérine, on recueille un liquide acide à la sortie du réfrigérant. Si de temps en temps on ajoute de l'eau oxygénée au liquide en ébullition, la distillation d'acide continue jusqu'à disparition complète de la glycérine. Le distillat réduit le nitrate d'argent et transforme le sublimé en calomel.

Pour déterminer la nature de l'acide volatil, on a neutralisé le distillat provenant de 5 gr. de glycérine. Le sel obtenu est ensuite décomposé par la quantité équivalente d'acide sulfurique. L'acide obtenu par distillation dans le vide est ensuite analysé par la méthode de Duclaux.

Volume.	Trouvé.	Acide formique.
10	5.8	5.9
20	12.1	12.2
30	18.9	19.9
40	26	26.4
50	31.2	31.1
60	42.9	43.2
80	65	64.6
90	79.8	79.6

La courbe correspond donc à celle de l'acide formique. Pour établir le rendement en acide formique, voici comment on opère : 10 gr. de glycérine à 89. 6 0/0 sont dissous dans 100 cc. d'eau. On les introduit dans un ballon de 500 cc. relié à un réfrigérant

descendant. On porte à l'ébullition et on introduit alors de l'eau oxygénée à 10 vol. par un entonnoir à robinet. On règle l'entrée d'eau oxygénée et l'ébullition de manière à laisser passer par le réfrigérant environ 200 cc. par heure.

Liquide distillé.	Acidité du distillat en cc., soude N.	Acide formique correspondant.
	cc	gr
400.....	61	2,94
400.....	61	2,80
400.....	60	2,76
400.....	9,5	0,437
400.....	0,1	0,004
	194,1	8,941

La quantité d'acide formique trouvée correspond à 99.8 0/0 du poids de glycérine employée. La réaction peut donc s'exprimer par l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH.OH + 5O \rightarrow 2H.CO^2H + CO^2 + 2H^2O \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

Cette équation exprime la réaction finale, mais, en réalité, la transformation de la glycérine en acide formique se fait par étapes successives, donnant lieu à des acides non volatils comme produits intermédiaires. Afin d'étudier ces derniers, on arrête l'opération au moment où 800 cc. ont été obtenus de la distillation de 10 gr. de glycérine à 89,6 0/0. La quantité d'acide volatil trouvée alors dans le distillat correspond à 80cc.6 soude normale.

Le résidu distillé dans le vide, en réajoutant de l'eau à différentes reprises jusqu'à épuisement de l'acide volatil, demande 68cc,7 de soude N. L'acide formique produit correspond à 149cc,3 soude N; 6gr,88 de glycérine ont été transformés, 2gr,08 ne se retrouvent pas dans le distillat. Le résidu dépourvu d'acide volatil ne contient néanmoins pas de glycérine, et demande pour sa neutralisation 22cc,6 soude N. D'après Fenton et Jackson (1), qui ont étudié l'action de l'eau oxygénée en présence de sulfate de fer, on doit prévoir la formation d'acide glycérinique.

22cc,6 de soude N correspondraient à 2gr,39 d'acide glycérinique, ou 2gr,07 de glycérine. Ce chiffre correspond approximativement à la glycérine non retrouvée.

(1) Fenton et Jackson, *Procedings. Chem. Soc.*, 1889.

L'analyse du résidu a démontré qu'en réalité on se trouve en présence d'acide glycérinique mélangé à de l'acide glycolique. Pour séparer les deux acides, on a transformé le mélange acide en sels de chaux, qu'on a séparés par cristallisation.

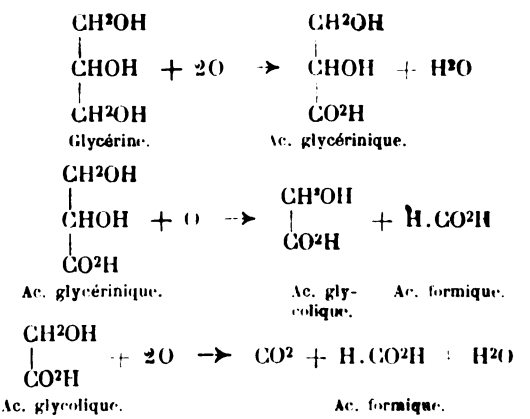
Le glycolate de chaux, qui se dépose le premier, est décomposé par l'acide oxalique, évaporé, puis repris par l'éther. L'acide obtenu est de nouveau transformé en sel de chaux, qui a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Poids de substance en milligr.	Ca trouvé en milligr.	Ca 0/0.	Ca 0/0 calculé pour glycolate Ca.
214	45	21.1	21.05
500	105	21	»

L'eau mère de la première cristallisation du glycolate de chaux a donné un sel qui, recristallisé, a fourni à l'analyse :

Poids de substance en milligr.	Ca trouvé en milligr.	Ca 0/0.	Ca 0/0 calculé pour glycérinate Ca.
351	55.46	15.8	16
411	65.35	15.9	»

La présence des acides glycérinique et glycolique nous démontre qu'on se trouve en présence d'une oxydation graduelle qui passe par les étapes suivantes :



En résumé, sous l'influence de l'eau oxygénée, la molécule de glycérine donne naissance à deux molécules d'acide formique. La décomposition est quantitative et peut servir comme base de dosage de la glycérine.

Comme produits intermédiaires, on obtient de l'acide glycéri-

nique et de l'acide glycolique qui se laissent facilement isoler du liquide.

Dans un travail précédent (1), nous avons étudié l'action de l'eau oxygénée sur les matières albuminoïdes, les acides aminés, l'acide lactique et le glucose. Les résultats obtenus montrent une analogie assez frappante entre l'action du peroxyde d'hydrogène et celle des enzymes. C'est ainsi que, par l'action de l'eau oxygénée, l'acide lactique se dédouble en alcool et acide carbonique. Les matières protéiques naturelles s'hydratent en se transformant en albumoses, peptones et acides aminés; ces derniers se désamident ensuite quantitativement en donnant lieu, par hydratation, à des oxyacides, lesquels enfin se dédoublent en acides gras volatils et acide carbonique.

Nous avons constaté, en outre, que les rayons solaires activent considérablement l'action de l'eau oxygénée. A la lumière solaire, les matières albuminoïdes se désamident déjà à 20-30°C, tandis qu'à l'abri de la lumière, il faut une ébullition prolongée pour obtenir le même résultat.

Ces observations, jointes aux données de Schöne (2) et de Bach (3) sur la présence de l'eau oxygénée dans l'atmosphère et dans les végétaux, ainsi qu'aux travaux de C. Neuberg (4), permettent de conclure que la minéralisation des matières organiques dans le sol ne se produit pas exclusivement par voie bactérienne. L'action combinée du peroxyde d'hydrogène et des rayons solaires exercerait une influence sensible surtout à la surface du sol.

Nous espérons, d'après les essais en cours, apporter prochainement une preuve expérimentale de cette manière de voir.

N° 109. — De l'action du perhydrol en présence de l'acide sulfurique concentré sur la cholestérine; par MM. Stéphane MINOVICI et Eugène VLAHUTZA.

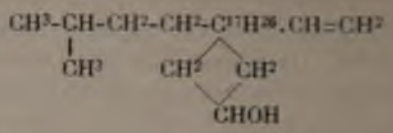
(24.5.1912).

Les recherches qui ont été faites sur la cholestérine ont permis de constater dans sa molécule la présence d'un noyau alicyclique,

(1) J. Effront, *C. R.*, t. **154**, p. 1111 et t. **154**, p. 1296.
(2) Schöne, *D. ch. G.*, t. **7**, p. 1693, t. **10**, p. 561 et t. **13**, p. 1503.
(3) Bach, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 340 et t. **35**, p. 2466.
(4) C. Neuberg. Ueber die Hydrolysierende Wirkung der Wasserstoffs. peroxydes (*Bioch. Zeitsch.*, t. **36**, p. 37).

— compris entre deux groupes méthyléniques, — d'un groupe vinylique et d'un groupe isoamylique.

Tenant compte de ces faits, Windaus (1) propose la formule de constitution suivante :



L'interprétation rationelle de la constitution de la cholestérine trouve principalement sa genèse dans les oxydations. Celles-ci commencées par Diels et Abderhalden (2), ont été surtout continuées avec un succès particulier par Windaus (3).

Par l'action du brome dans une solution alcaline, Diels et Aberhalden ont obtenu l'acide $C^{30}H^{32}O^3$ et l'acide bibasique $C^{27}H^{46}O^4$, ou mieux $CH^2{=}CH\text{-}C^{23}H^{39}{<}^{COOH}_{COOH}$

De la même manière, l'acide chromique, en diverses concentrations, employé par Windaus, a permis d'établir les phases suivantes d'oxydation :

1° Une dicétone blanche, insoluble dans une solution alcaline aqueuse et qui donne une dioxime, sous l'action de l'hydroxylamine. Par suite : $C^{27}H^{42}O^2$ ou $\begin{matrix}CH^2\\|\\CO\end{matrix}{>}C^{23}H^{38}{<}\begin{matrix}CO\\|\\CH^2\end{matrix}$

2° Un acide bibasique cristallisé qui prend naissance sous l'action du même oxydant, mais à une forte dose, et qui correspondrait à la formule : $C^{27}H^{42}O^5$ ou $\begin{matrix}HOOC\\HOOC\end{matrix}{>}C^{23}H^{38}{<}\begin{matrix}CO\\|\\CH^2\end{matrix}$.

Plus loin, cet acide chauffé sur un bain d'eau, dans une solution alcaline, nous donne : $C^{27}H^{46}O^6$, cristallisé sous forme de belles aiguilles blanches.

L'acide obtenu par Diels et Abderhalden a été traité par Windaus (4) par le permanganate de potassium en solution alcaline et il a tout d'abord obtenu l'acide monocétobibasique : $\begin{matrix}HOOC\text{-}C^{29}H^{37}\text{-}CO\\|\qquad\qquad|\\HOOC\text{-}C{=}{=}CH\end{matrix}$, qui se transforme ensuite, après une oxyda-

(1) *D. ch. G.*, t. **42**, p. 3771; 1909.
(2) *D. ch. G.*, t. **36**, p. 3177, 1903; t. **37**, p. 3092, 1904.
(3) *D. ch. G.*, t. **36**, p. 3177, 1903; t. **36**, p. 3752; 1903.
(4) *D. ch. G.*, t. **41**, p. 612; 1908.

tion ultérieure avec le même agent d'oxydation, dans l'acide dicétotribasique : $\begin{matrix} HOOC \\ HOOC\text{-}CO \end{matrix}\!\!>C^{22}H^{37}\text{-}CO.CO^2H$.

L'acide chromique transforme cet acide en un acide tribasique : $\begin{matrix} HOOC \\ HOOC \end{matrix}\!\!>C^{22}H^{37}\text{-}COOH$.

Nous citerons encore, parmi les produits d'oxydation de la cholestérine, les ozonides : $C^{27}H^{46}O^5$ obtenues par Diels (1) par l'action de l'ozone sur la cholestérine dans une solution chloroformique.

Dans nos recherches, nous avons employé le perhydrol en solution acide et nous avons obtenu l'acide monobasique : $C^{26}H^{46}O^5$, qui correspond exactement à la formule suivante de constitution :

$$(CH^3)^2CHCH^2.C^{16}H^{24}.CHOH.CH^2OH$$
$$HOOC-CH^2 \quad CH^2OH$$

Tout d'abord, l'eau oxygénée s'additionne au groupe vinylique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH.CH^2CH^2C^{17}H^{26}CH=CH^2 + HOOH \rightarrow$$
$$CH^2 \quad CH^2$$
$$CHOH$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH.CH^2CH^2C^{17}H^{26}CHOH.CH^2OH$$
$$CH^2 \quad CH^2$$
$$CHOH$$

Puis, le noyau alicyclique est oxydé en formant un groupe cétonique :

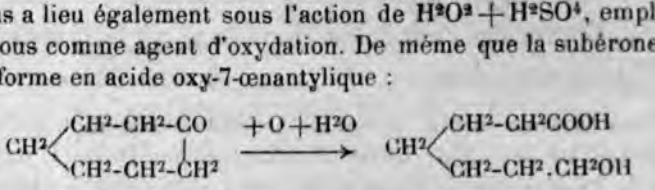
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH.CH^2CH^2C^{17}H^{26}CHOHCH^2OH + O \rightarrow$$
$$CH^2 \quad CH^2$$
$$CHOH$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH.CH^2CH^2C^{17}H^{26}CHOH.CH^2OH$$
$$CH^2 \quad CH^2$$
$$CO.$$

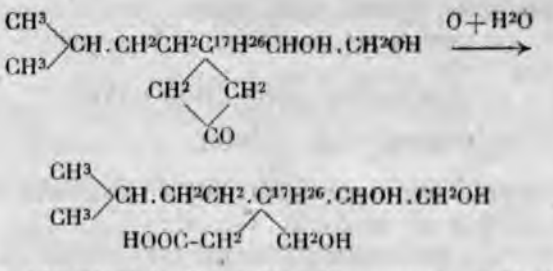
D'autre part, comme Baeyer et Villiger (2) ont démontré que

(1) *D. ch. G.*, t. 41, p. 2598; 1908.
(2) *D. ch. G.*, t. 32 p. 3625; 1899.

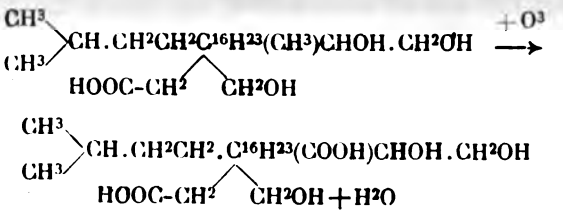
les cétones cycliques se scindent sous l'action du réactif de Caro (acide monopersulfurique), on peut supposer que le même processus a lieu également sous l'action de $H^2O^2 + H^2SO^4$, employé par nous comme agent d'oxydation. De même que la subérone se transforme en acide oxy-7-œnantylique :



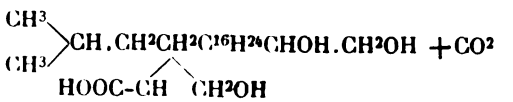
de même, le cétodiol précédent se transforme en oxyacide correspondant :



Puis, en admettant la disparition d'un groupe méthylique, on obtient :



Nous obtenons la formule énoncée plus haut :



La démonstration de cette interprétation, momentanément théorique, fera l'objet d'une étude à venir.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On triture intimement dans un mortier 10 gr. de cholestérine (Kahlbaum) avec un mélange formé de 33 cc. de perhydrol (Merck) et 67 cc. d'acide sulfurique (d = 1,8). On met ensuite l'émulsion

dans un Erlenmeyer d'une capacité de 1500 cc., puis l'on fait chauffer le tout sur un bain d'eau, en agitant sans cesse et en ayant soin que le bain d'eau n'entre pas en ébullition. L'opération dure de 3 à 4 heures. On reconnaît qu'elle est terminée lorsque le produit d'oxydation se contracte en une masse blanche n'adhérant plus aux parois du récipient. Quand la réaction a cessé, on laisse refroidir, puis on dilue avec de l'eau et l'on retire le produit solide qui s'est déposé sur un filtre de porcelaine et on le lave soigneusement à l'eau distillée. On obtient de la sorte une masse blanche, grumeleuse, complètement soluble dans une solution alcaline, d'où les acides la précipitent. Nous avons utilisé cette propriété pour la purifier. A cet effet, la masse grumeleuse a été dissoute dans une solution alcaline, puis après filtration, elle a été précipitée avec l'acide chlorhydrique dilué. On l'a ensuite extraite par l'éther. L'extrait éthéré donne ensuite, par évaporation dans le vide et dans un exsiccateur à l'acide sulfurique, une masse blanche, spongieuse. Afin d'obtenir un produit plus pur, nous l'avons dissous à nouveau dans l'éther anhydre, puis, après filtration, nous avons fait évaporer dans les mêmes conditions.

La masse ainsi obtenue ne produit plus les réactions caractéristiques de la cholestérine :

1° La réaction colorante de Salkowski ne peut plus être remarquée ; 2° il en est de même pour la réaction de Liebermann-Burchard ; 3° l'acide obtenu n'additionne pas le brome, comme le fait la cholestérine.

Propriétés physiques. — La poudre blanche amorphe est insoluble dans l'eau et les acides minéraux; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, la térébenthine, l'éther de pétrole, l'alcool méthylique, l'acide acétique et le chloroforme. Elle fond à 112° en se décomposant. Elle est optiquement active et dextrogyre. Le pouvoir rotatoire a été déterminé en solution dans l'éther anhydre :

Concentration, 4,6; longueur du tube, 10 cm.; angle observé, $+0°,80$. — D'où : $[\alpha]_D = +17°,39$.

Propriétés chimiques. — Il n'a été possible d'obtenir aucun éther cristallisé. Nous avons employé dans ce but divers procédés utilisés pour les acides analogues de la cholestérine (1) de même que les procédés spéciaux donnés par Windaus (2), sans que nous

(1) *D. ch. G.*, t. 37, p. 3098; 1904.
(2) *D. ch. G.*, t. 36, p. 3757; 1903.

ayons pu obtenir par l'un de ceux-ci un produit cristallisé, mais au contraire, dans la plupart des cas, des produits de consistance sirupeuse.

Ayant essayé d'obtenir des sels de potassium, sodium, caesium et rubidium, comme en a obtenu Windaus (1), pour les autres acides, nous avons obtenu des sels déliquescents qui devenaient mous, puis pâteux, dès qu'ils étaient au contact de l'air. Nous n'avons pas pu également obtenir un sel de magnésium, comme on a obtenu à partir de l'acide $C^{27}H^{42}O^5$ (2).

Mais nous avons obtenu un sel d'ammonium; il paraît un peu plus stable et nous l'avons préparé comme on le verra plus loin.

Nous avons également obtenu des sels de baryum, de cuivre et de plomb, sels insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, solubles dans le chloroforme.

Pour déterminer les données analytiques, nous nous sommes servis de l'acide obtenu à partir du sel d'argent. A cet effet, 10 gr. de sel d'argent, préparé comme nous l'indiquerons plus loin, pulvérisé et sec, ont été mélangés avec 50 cc. d'éther anhydre. Nous avons fait passer pendant deux à trois heures dans ce mélange un courant sec d'hydrogène sulfuré. Après 12 heures de repos, le mélange a été filtré à l'aide d'un filtre sec. Après évaporation de l'éther dans un exsiccateur à l'acide sulfurique et dans le vide, l'acide reste comme résidu. L'ayant repris encore une fois avec l'éther, nous avons filtré et fait de nouveau évaporer. Le résidu obtenu, après séchage opéré dans un exsiccateur à l'acide sulfurique et dans le vide, a donné les résultats analytiques suivants :

Analyse. — I. $0^{gr},1232$ de subst. ont donné $0^{gr},3224$ de CO^2 et $0^{gr},1145$ de H^2O. — II. $0^{gr},1246$ de subst. ont donné $0^{gr},3232$ de CO^2 et $0^{gr},1147$ de H^2O. — III. $0^{gr},1658$ de subst. ont donné $0^{gr},4285$ de CO^2 et $0^{gr},1553$ de H^2O. — IV. $0^{gr},1459$ de subst. ont donné $0^{gr},3818$ de CO^2 et $0^{gr},1350$ de H^2O. — V. $0^{gr},1633$ de subst. ont donné $0^{gr},4243$ de CO^2 et 0^{gr}. 1478 de H^2O. — VI. $0^{gr},1418$ de subst. ont donné $0^{gr},3687$ de CO^2 et $0^{gr},1317$ de H^2O. — Calculé pour $C^{29}H^{46}O^3$: C 0/0, 71.20 ; H, 10.50. — Trouvé : I. C 0/0, 71.30 ; H, 10.42. — II. C 0/0, 70.74 ; H, 10.22. — III. C 0/0, 70.59 ; H, 10.40. — IV. C 0/0, 71.71 ; H, 10.33. — V C 0/0, 70.86 ; H, 10.01. — VI. C 0/0, 70.91 ; H, 10.33.

Le titrage de l'acide a été effectué dans une solution alcoolisée et nous nous sommes servis comme indicateur de phénolphtaleïne :

Analyse. — I. $0^{gr},1944$ de subst. ont nécessité de $5^{cc},6$ de solution $n/10$ KOH. — II. $0^{gr},1352$ de subst. ont nécessité de $4^{cc},5$ de solution $n/10$ KOH, d'où l'équivalent moléculaire : I. 420. — II. 433. — Calculé : 438.

(1) *D. ch. G.*, t. 41, p. 619; 1908.
(2) *D. ch. G.*, t. 36, p. 3757; 1903.

Sel d'ammonium. — Pour préparer le sel d'ammonium, nous avons procédé comme suit : 4 gr. d'acide ont été dissous dans 30 à 40 cc. d'éther; après dissolution, il a été ajouté goutte à goutte de l'ammoniaque en solution alcoolisée, jusqu'à ce qu'une goutte ajoutée ne produise aucun trouble. Le précipité obtenu a été transporté sur un filtre et, après l'avoir parfaitement lavé avec de l'éther, nous l'avons fait sécher dans un exsiccateur avec P^2O^5.

Ce sel est toujours amorphe, de couleur blanche, soluble dans l'eau, et, de la solution aqueuse, l'acide est précipité par les acides minéraux. Il est également soluble dans l'alcool et le chloroforme et insoluble dans l'éther. Il fond à 150° en se décomposant.

Ce sel d'ammonium, obtenu comme il a été expliqué plus haut, a fourni les résultats analytiques suivants :

Analyse. — I. 0gr,6178 de subst.; T = 9°; pression : 761; vol. : N, 19 cc. — II. 0gr,3306 de subst.; T = 14°; pression : 755.6; vol. : N, 11cc,6. — Calculé pour $C^{26}H^{40}O^5N$: N 0/0, 3.08. — Trouvé : I. N 0/0, 3.72. — II. N 4. 15.

Sel d'argent. — Le sel d'argent est plus stable que les autres sels. Il a été obtenu comme suit : 3 gr. d'acide ont été dissous dans 20 cc. d'eau distillés et additionnés d'un excès d'ammoniaque. Nous avons ensuite éliminé l'ammoniaque en chauffant sur un bain d'eau, jusqu'à ce que la solution soit devenue presque neutre. Nous avons dilué avec de l'eau distillée, puis filtré et précipité avec de l'eau distillée, puis filtré et précipité avec une solution de nitrate d'argent, N/10, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de nitrate d'argent ne précipitât plus. Le précipité formé est essoré à la trompe et, après lavage à l'eau distillée, séché dans le vide et à l'abri de la lumière.

Ce sel se présente sous forme de poudre amorphe, de teinte quelque peu rougeâtre; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans le chloroforme.

L'argent a été dosé par calcination en prélevant une quantité déterminée dans un creuset sec et posé ; la calcination a été effectuée sur une petite flamme pendant 2 à 3 heures, puis au chalumeau.

Les analyses de sel séché dans le vide ont donné les résultats suivants :

Analyse. — I. 0gr,1243 de subst. ont donné 0gr,2610 de CO^2 et 0gr,0977 de H^2O. — II. 0gr,1298 de subst. ont donné 0gr,2725 de CO^2 et 0gr,0972 de H^2O. — III. 0gr,1002 de subst. ont donné 0gr,0199 de Ag. — IV. 0gr,1522 de subst. ont donné 0gr,0306 de Ag. — Calculé pour $C^{26}H^{45}AgO^5$: C 0/0, 57.24; H, 8.44; Ag 19.81. — Trouvé : I. C 0/0, 57.25; H, 8.75. — II. C 0/0, 57.25; H, 8.23. — III. Ag. 0/0, 19.86. — IV. Ag 0/0, 20.10.

Ether méthylique. — Nous avons obtenu comme suit l'éther méthylique à partir du sel d'argent. Celui-ci, préparé comme il a été expliqué, finement pulvérisé, puis séché, a été mélangé avec la quantité calculée d'iodure de méthyle fraîchement distillé. Quand le mélange est intime, la masse jaunit et se solidifie. On laisse au repos pendant 24 heures; après quoi, on traite le tout par l'éther anhydre; l'éther méthylique se dissout dans l'éther et l'iodure d'argent reste sur le filtre.

Après évaporation dans le vide, on obtient l'éther. Ainsi obtenu, l'éther se présente sous forme de poudre amorphe insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne. Ce composé fond à 70°.

Soumis à l'analyse, il a donné les chiffres suivants :

Analyse. — I. 0gr,1362 de subst. ont donné 0gr,3584 de CO^2 et 0gr,1299 de H^2O. — II. 0gr,1789 de subst. ont donné 0gr,4672 de CO^2 et 0gr,1686 de H^2O. — Calculé pour $C^{26}H^{48}O^2 + CH^4$: C 0/0, 71.68; H, 10.61. — Trouvé : I. C 0/0, 71.76; H, 10.55. — II. C 0/0, 71.22; H, 10.40.

Laboratoire de chimie analytique. Université de Bucarest.

N° 110. — Sur l'ambréine; par M. J. RIBAN.

(14.6.1912)

En 1820, Pelletier et Caventou ont extrait, par l'alcool, d'une matière excrémentitielle, l'ambre gris, employée en parfumerie, une substance à laquelle ils ont donné le nom d'ambréine et qu'ils ont voulu rapprocher de la cholestérine, sans justifications suffisantes. Mais ce n'est qu'en 1832 que Pelletier a pu donner une seule analyse de cette substance, probablement impure, à en juger déjà par un point de fusion trop bas : 36°. Calculée avec le poids atomique actuel du carbone, établi en 1841, elle conduirait à C 0/0, 81,74; H, 13,32 O, 4,94.

Depuis cette époque lointaine, aucun travail n'a paru sur cette substance, sans doute en raison des difficultés de l'obtenir en quantité suffisante d'une matière première rare, l'ambre gris, dont le prix, toujours très élevé, atteint aujourd'hui 5.000 francs le kilogramme et dans laquelle l'ambréine peut n'exister qu'en proportions très variables et être même absente, ainsi que je l'ai constaté sur un bel échantillon, cependant riche en becs de céphalopodes témoins de son origine. L'ambre gris, en effet, se présente en masses fort hétérogènes étudiées, à une époque relativement récente, par G. Pouchet et Beauregard, qui les ont considérées comme provenant de l'intestin des cachalots et constituées

par des calculs d'ambréine mêlés à une grande quantité de pigments noirs et de quelques matières étrangères, telles que becs de céphalopodes, etc.

Une circonstance fortuite m'a mis en possession de quelques grammes de cette substance rare, l'ambréine, qui s'était déposée progressivement, durant des années, sur les parois d'un flacon servant de réserve aux teintures alcooliques d'ambre destinées à la parfumerie. La provenance et l'origine en étaient sûres. J'ai purifié cette matière, déjà très blanche, par des cristallisations dans l'alcool à 82° — 86° bouillant centésimaux. Peu soluble dans l'alcool froid, ainsi dilué, l'ambréine se dépose, le plus souvent, au fond des vases sous forme de masse huileuse surfondue, qui ne tardera pas à se concréter, tandis que l'eau-mère surnageante, souvent en sursaturation, se prendra en une masse de sphérolithes formés de fines aiguilles soyeuses rappelant l'asbeste et rayonnant d'un centre. La matière cristallisée occupe alors dans l'alcool un volume considérable relativement à son poids et retient beaucoup d'eau-mère. La purification de cette substance est assez difficile en raison de cette circonstance et de la présence de produits huileux odorants peu ou point saponifiables.

L'ambréine pure, bien sèche et chaude, s'électrise par le frottement, avec une telle intensité que, au sortir, non fondue, d'une étuve et, s'écoulant du support qui la contient, elle peut s'éparpiller tout autour du flacon destiné à la recevoir. Le même phénomène se produit par broyage dans la porcelaine. Cette matière, cependant bien cristallisée, grince sous le doigt à la façon des corps résineux.

L'ambréine est dénuée de pouvoir rotatoire en solution alcoolique; elle fond à 82° et peut rester souvent très longtemps en surfusion sous forme d'une masse molle, qu'une amorce ne ramène que lentement à l'état cristallin. L'ambréine ne peut être volatilisée à la pression ordinaire sans altération; chauffée dans le vide à 100°, elle ne donne que des traces de volatilisation et il faut la porter dans les mêmes conditions vers la température de 180° pour la voir émettre des produits volatils, sous forme de stries huileuses. Après refroidissement, le vide s'est maintenu dans le tube, mais la masse, demeurée incolore, reste molle, visqueuse et désormais incristallisable dans ses dissolvants usuels. Il semble, toutes les fois que cette matière est soumise à température élevée sans perte notable de poids, qu'il se produise quelque transformation isomérique.

L'ambréine, substance neutre, doit être inodore, car l'odeur si

foisonnante de l'ambre y diminue beaucoup au cours de sa purification; insoluble dans l'eau, elle a de nombreux dissolvants : pétroles, benzène, chloroforme, tétrachlorure et sulfure de carbone, qui se prêtent mal à sa cristallisation et la laissent, le plus souvent, sous forme molle et poisseuse, restant telle presque indéfiniment; mais, en compensation, l'alcool et l'éther l'abandonnent facilement bien cristallisée.

Les analyses de cette substance précieuse, que j'ai faites, à divers degrés de purification, m'ont donné les résultats suivants concordants, qui conduiraient à la formule brute $C^{23}H^{40}O$, ou à un multiple :

	Trouvé				Calculé.
C.....	82.90	82.70	82.96	82.74	83.05
H.....	12.42	12.43	12.40	12.03	12.13
O.....	4.68	4.87	4.64	5.23	4.82
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Les essais cryoscopiques que j'ai exécutés, dans des conditions défavorables en solution benzénique, pour fixer le poids moléculaire, n'ont pas donné de résultats satisfaisants, peut-être en raison du trouble que les agrégats moléculaires formés par la benzine apportent parfois à ces sortes de déterminations, et j'ai dû faire, avec très peu de matière, quelques tentatives par voie de substitution et autres, pour essayer de justifier la formule brute résultant des analyses.

Si, dans une solution d'ambréine dans le tétrachlorure de carbone on verse, peu à peu, ce même solvant additionné de 10 0/0 de brome, il se dégage, à froid, des fumées d'acide bromhydrique; après addition jusqu'à coloration rouge persistante, on lave avec des solutions faibles de bicarbonate de soude, puis de carbonate, etc... le liquide est abandonné à l'évaporation spontanée, puis à l'étuve à 70°. On obtient ainsi un résidu transparent, visqueux à chaud, dur et cassant à froid, non cristallisé, s'enlevant en écailles à la façon des matières résineuses. A l'analyse, il paraît répondre à un composé octobromé, car il a donné brome : 66.62 0/0, la théorie exigerait pour $C^{23}H^{32}Br^{8}O$: 66,36 0/0. Dans des conditions analogues, le chlore en solution dans le tétrachlorure conduit à une décomposition de la matière.

La pentachlorure de phosphore ne réagit pas sensiblement à froid sur l'ambréine, mais il l'attaque à chaud, au bain-marie, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Le résidu de cette action est traité, avec ménagements, par l'eau pour détruire l'excès de per-

chlorure. On obtient ainsi une masse amorphe dure et cassante qui, broyée sous l'eau et abandonnée longtemps à son contact jusqu'à cessation de précipité par le nitrate d'argent, laisse une poudre blanc jaunâtre, ayant conservé de l'oxygène, et contenant, sans autre purification possible, C 0/0, 54.46; H, 7.34; Cl, 35.00; O, 3.20. Un produit de substitution pentachloré $C^{23}H^{35}Cl^5O$ exigerait C 0/0, 54.71; H, 6.99; Cl, 35.13; O, 3.17.

Quelques tentatives dans d'autres directions, action des anhydrides acétique et phosphorique, etc., ont suffi à épuiser les cinq à six grammes d'ambréine purifiée dont je disposais en tout pour mes recherches.

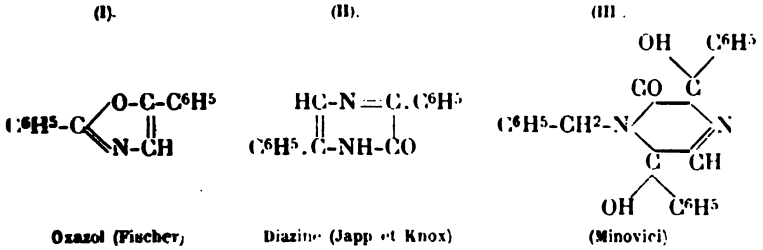
N° 111. — De la condensation du nitrile phénylglycolique avec les aldéhydes aromatiques, en présence du chlorure de thionyle; par M. Stéphane MINOVICI et Mlle Théodosie ZENOVICI.

(24.5.1912)

La condensation des aldéhydes aromatiques avec le nitrile phénylglycolique a réussi pour la première fois à Emile Fischer (1), qui a de la sorte réalisé une nouvelle synthèse des oxazols aromatiques.

Mais Minovici (2), ayant essayé de condenser aussi les cyanhydrines, a obtenu un corps (II) auquel Japp et Knox (II) (3) ont attribué la forme diazinique, en vertu de ses propriétés. C'est encore Minovici (4) qui ayant condensé les aldéhydes aromatiques avec les cyanhydrines, en présence de PCl^5 a obtenu un corps formé de 2 molécules de nitrile et une d'aldéhyde, dont les données analytiques correspondent à la formule (III).

(I). (II). (III).



Oxazol (Fischer) Diazine (Japp et Knox) (Minovici)

(1) *D. ch G.*, t. 29, p. 205.
(2) *D. ch. G.*, t. 32, p. 2206.
(3) *C. R.*, t, 2, 1905, p. 236. — *J. Chem. Soc.*, London, t, 51, p. 29.
(4) *Bulletin de Chimie*, Roumanie, 1910, N° 1.

Dans le cas qui nous intéresse, nous nous sommes proposé d'étudier l'action que le chlorure de thionyle exerce sur un mélange de nitrile phénylglycolique et d'aldéhydes aromatiques. Cette réaction dont nous donnons plus loin l'analyse nous a permis d'obtenir une série de corps dont la formule est la suivante : $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CONH \\ C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CONH \end{matrix}\!\!>\!R$. R. indique le radical benzylydène des aldéhydes aromatiques.

Voici comment nous expliquons le processus de réaction :

1° Le chlorure de thionyle agit sur le nitrile en le transformant en phénylchloracétonitrile (C^6H^5-CHCl-CN) obtenu par Michaël et Jeanprêtre (1). 2° Celui-ci, sous l'action prolongée de l'acide chlorhydrique se transforme en phénylchloracétamide (C^6H^5-CHCl-$CONH^2$) également obtenue par Michaël et Jeanprêtre (2). Enfin, ce dernier corps, mis en présence d'aldéhyde aromatique, se condense dans les proportions indiquées.

Des condensations de cette nature sont d'ailleurs connues, par exemple (3) la formation du benzylidène-uréthane : C^6H^5-CH : $(NH : CO^2\text{-}C^2H^5)^2$.

La condensation indiquée ci-dessus réussit pour les aldéhydes benzoïque, anisique et cuminique.

Propriétés chimiques. — Les trois produits traités par l'acide chlorhydrique dilué en tube scellé se décomposent en acide phénylglycolique (C^6H^5-CHOH-COOH) chlorure d'ammonium et aldéhyde aromatique correspondante.

En les traitant par NO^2 gazeux, il n'a pas été possible d'obtenir de dérivés nitrosés.

De même, ils restent indifférents au traitement par l'iodure de méthyle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produit de condensation avec la benzaldéhyde; benzylidène-diphénylchloracétamide $(C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CONH)^2 : CH\text{-}C^6H^5$. A 13 gr. (1 mol.) de nitrile phénylglycolique on ajoute successivement 12 gr. (1 mol.) de chlorure de thionyle en agitant sans cesse. On remarque alors une violente réaction, suivie de dégagement de chaleur et de gaz HCl et SO^2. Pour ralentir la réaction, on agite dans un récipient contenant de l'eau froide. Lorsque le dégage-

(1) *D. ch. G.*, t. **25**, p. 1679.
(2) *D. ch. G.*, t. **25**, p. 1680.
(3) *Beilstein*, t. 3, p. 26, subl., 1904.

ment gazeux a cessé, on bouche la fiole et on laisse reposer pendant 36 heures. — Le liquide prend une teinte brune et épaissit.

On ajoute ensuite 10gr,5 (1 mol.) d'aldéhyde benzoïque, puis on laisse à nouveau reposer pendant 24 heures; après quoi la masse se solidifie et revêt un aspect grumeleux. La réaction est terminée lorsqu'une partie de cette masse traitée dans l'éther se désagrège aussitôt. Si elle reste gluante, cela prouve que la condensation n'est pas effectuée complètement; on doit alors laisser encore reposer le mélange.

Pour éliminer les produits non entrés en réaction, il faut extraire cette masse grumeleuse plusieurs fois par l'éther. La partie insoluble dans l'éther est cristallisée plusieurs fois à chaud dans l'alcool. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme soit de lamelles lustrées (si le refroidissement de l'alcool a été brusque), soit d'aiguilles très fines et groupées en fascicules (si le refroidissement a eu lieu lentement). Le produit pur obtenu après 2 ou 3 recristallisations pèse 1 gr. Le point de fusion est de 192°-194°.

Produit de condensation avec l'aldéhyde anisique; *méthylparoxybenzylidène-diphénylchloracétamide* $(C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CONH)^2$: $CH\text{-}C^6H^4\text{-}O.CH^3$. Le mode de préparation est le même que celui décrit plus haut; mais la condensation s'opère plus difficilement. Il faut donc laisser le mélange en contact avec l'aldéhyde pendant plusieurs jours et l'agiter de temps en temps. Les cristaux obtenus sont aciculaires, longs et d'aspect soyeux. Produit pur, 1gr,50; point de fusion, 196-198°.

Produit de condensation avec l'aldéhyde cuminique; *propylbenzylidène-diphénylchloracétamide* $(C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CONH)^2$: $CH\text{-}C^6H^4\text{-}C^3H^7$. — Il a été obtenu comme les deux autres.

La condensation s'opère plus facilement et ne tarde pas au delà de 24 heures. Les cristaux sont mats, groupés en aiguilles très fines et courtes constituant des fascicules ressemblant à une houppe. Point de fusion, 197°-199°.

En ce qui concerne la solubilité de ces corps, il est à remarquer qu'ils ne se comportent pas tous de même. Par exemple, tandis que le premier et le second sont presque insolubles dans le benzène, le produit de condensation avec l'aldéhyde cuminique s'y dissout complètement à chaud, recristallise même presque en totalité.

Dans l'acide acétique chaud ils se dissolvent tous les trois, mais le produit de condensation avec l'aldéhyde cuminique une fois dissous, ne recristallise plus, tandis que le contraire se passe pour les deux autres produits.

Dans l'alcool, le produit de la benzaldéhyde est plus soluble celui de l'aldéhyde cuminique, e tce dernier est à son tour soluble que le produit de l'aldéhyde anisique.

Tous les trois sont solubles dans l'acétone à chaud, et insol dans l'eau, l'éther, la ligroïne.

Données analytiques.

Benzylidène-diphénylchloracétamide $C^{28}H^{20}O^2Cl^2N^2$. — I. 0gr,1539 de su donné 0gr,3772 de CO^2 et 0gr,0751 de H^2O. — II. 0gr,1856 de subst. ont 10cc3,N (9° et 770 mm.). — III. 0gr,2130 de subst. ont donné 0gr,1422 d — Calculé C 0/0, 64.63 ; H, 4.68 ; N, 6.55 ; Cl, 16.62. — Trouvé : I. C 0/0 H, 5.23. — II. N 0/0, 6.80. — III. Cl 0/0, 16.47.

Méthylpara-oxy-benzylidène-diphénylchloracétamide $C^{29}H^{22}O^3Cl^2N^2$. - I. de subst. ont donné 0gr,3550 de CO^2 et 0gr,0725 de H^2O. — II. 0gr,1972 de ont donné 10cc,4 N (10° et 762 mm.). — III. 0gr,2323 de subst. ont 0gr,1434 de AgCl. — Calculé C 0/0, 63.02 ; H, 4.81 ; N, 6.12 ; Cl, 15.53. — T I. C 0/0, 62.79 ; H, 5.22. — II. N 0/0, 6.38. — III. Cl 0/0, 15.28.

Propylbenzylidène-diphénylchloracétamide $C^{30}H^{24}O^2N^2Cl^2$. — I. 0gr, subst. ont donné 0gr,3816 de CO^2 et 0gr,0842 de H^2O. — II. 0gr,2056 de ont donné 11cc,1 N (9° et 748 mm.). — III. 0gr,2626 de subst. ont donné AgCl. — Calculé : C 0/0, 66.52 ; H, 5.54 ; N, 5.96 ; Cl, 15.35. — Trou C 0/0, 65.95 ; H, 5.92. — II. N 0/0, 6.43. — III. Cl 0/0, 14.77.

Action de l'aniline.

Les trois corps obtenus plus haut, traités par l'aniline perd chlore et donnent des dérivés aniliques de formule :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH(NH.C^6H^5)CONH \\ C^6H^5\text{-}CH(NH.C^6H^5)CONH \end{array}\right\rangle H$$

On a de la sorte obtenu les trois corps suivants :

A. Benzylidène-diphénylanilinoacétamide $(C^6H^5\text{-}CH(NH.$ $CONH)^2 : CH\text{-}C^6H^5$, point de fusion : 202°.

B. Méthylparaoxybenzylidène-diphénylanilinoacétamide ($CH(NH.C^6H^5)CONH)^2 : CH\text{-}C^6H^4\text{-}O.CH^3$, point de fusion :

C. Propylbenzylidène-diphénylanilinoacétamide $(C^6H^5(NH.$ $CONH)^2 : CH\text{-}C^6H^4\text{-}C^3H^7$, point de fusion : 220°.

Les trois corps sont insolubles dans l'eau, l'éther et le b Ils sont solubles dans l'alcool à chaud. Ils ne se cristallisen dans l'acétone aqueuse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour une partie des trois produits de condensation fin pulvérisés on ajoute deux parties d'aniline pure. Le mélan

maintenu au bain marie pendant une demi-heure. Au début, le mélange se liquéfie et devient transparent, puis se solidifie.

Cette masse solidifiée est extraite par l'éther afin d'éliminer l'excès d'aniline. La partie insoluble est traitée à plusieurs reprises avec de l'eau chaude, qui dissout le chlorhydrate d'aniline formé, et, finalement, la poudre blanche qui reste ne contient plus du tout de chlore; elle est cristallisée dans l'acétone aqueuse à chaud.

Il en résulte des cristaux aciculaires très fins, avec les points de fusion mentionnés plus haut. Rendement : 75 0/0.

Données analytiques.

A. 0gr,1544 de subst. ont donné 0gr,4406 de CO^2 et 0gr,0913 de H^2O ; 0gr,1529 de subst. ont donné 13cc,5 N, (11° et 758mm.) — Calculé pour $C^{25}H^{22}N^4O^2$: C 0/0, 77.77; H, 5.92; N, 10,36. — Trouvé : C 0/0, 77.71; H, 6.57; N, 10.59.

B. 0gr,1710 de subst. ont donné 0gr,4750 de CO^2 et 0gr,9002 de H^2O; 0gr,1718 de subst. ont donné 14cc,6 N (13° et 760 mm.). — Calculé pour $C^{26}H^{24}N^4O^2$; C 0/0, 75.79; H, 5.96; N, 9.82. — Trouvé : C 0/0, 75.75; H, 5.84; N, 10.14.

C. 0gr,1551 de subst. ont donné 0gr,4411 de CO^2 et 0gr,1001 de H^2O ; 0gr,1492 de subst. ont donné 12cc,6 N (14° et 754 mm.) — Calculé pour $C^{26}H^{22}N^4O^2$: C 0/0, 78.35: H, 6.52; N, 9.62. — Trouvé : C 0/0. 77.56; H, 7.17; N, 9.97.

Action de la phénylhydrazine.

La phénylhydrazine agit de la même manière que l'aniline, en éliminant le chlore des trois produits de condensation, sous forme de chlorhydrate de phénylhydrazine et en se substituant à lui. Elle donne de la sorte des dérivés phénylhydraziniques, de formule générale suivante : $\left.\begin{matrix}C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}NH.C^6H^5)CONH\\ C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}NH.C^6H^5)CONH\end{matrix}\right>R.$

Le mode de préparation est identique à celui qui a été indiqué pour l'aniline.

Les corps obtenus sont les suivants :

A. $(C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}NH.C^6H^5)CONH)^2{=}CH\text{-}C^6H^5$, point de fusion : 183° avec décomposition.

B. $(C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}NH.C^6H^5)CONH)^2{=}CH\text{-}C^6H^4\text{-}O.CH^3$, point de fusion : 187° avec décomposition.

C. $(C^6H^5\text{-}CH(NH\text{-}NH.C^6H^5)CONH)^2{=}CH\text{-}C^6H^4\text{-}C^3H^7$, point de fusion : 196° avec décomposition.

Les trois corps cristallisent sous forme d'aiguilles très fines, insolubles dans l'eau, l'éther et le benzène. Difficilement solubles, ils cristallisent dans l'alcool et l'acétone. Rendement : 20 0/0.

Données analytiques.

A, 0gr,7106 de subst. ont donné 0gr,4604 de CO^2 et 0gr,0898 de H^2O ; 0gr,1374 de subst. ont donné 17cc,6 N (14° et 744 mm.). — Calculé pour $C^{20}H^{18}N^2O^4$: C 0/0, 73.68 ; H, 5.96 ; N, 14.73. — Trouvé : C 0/0, 73.60 ; H, 5.84 ; N, 14,91.

B. 0gr,1423 de subst. ont donné 0gr,3764 de CO^2 et 0gr,0883 de H^2O ; 0gr,1656 de subst. ont donné 20cc,2 N (13° et 750 mm.). — Calculé pour $C^{20}H^{17}N^2O^3$: C 0/0, 72 ; H, 6 ; N, 14. — Trouvé : C 0/0, 72.14 ; H, 6.89 ; N, 14.37.

C. 0gr,1390 de subst. ont donné 0gr.3764 de CO^2 et 0gr,0881 de H^2O ; 0gr,1546 de subst., ont donné 18cc,4 N (14° et 750 mm.). — Calculé pour $C^{20}H^{16}N^2O^2$: C 0/0, 74.50 ; H, 6.53 ; N, 13.72. — Trouvé : C 0/0, 73.85 ; H, 7.04 ; N, 13.97.

Action de l'acide chlorhydrique.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, les trois produits de condensation traités par HCl dilué se décomposent en acide phénylglycolique, chlorure d'ammonium et aldéhyde aromatique correspondante.

Dans un tube scellé, on chauffe à 120°, pendant 2 heures, un mélange formé de 1 gr. de substance et de 25 cc. d'HCl dilué, d'une densité de 1,10 (20 0/0).

A l'ouverture du tube on remarque un liquide transparent et, au fond, une petite quantité d'huile constituée par l'aldéhyde aromatique.

Le liquide étant évaporé à sec, le résidu traité par l'éther à chaud laisse déposer une portion insoluble dans l'éther, formée de NH^4Cl.

La partie soluble dans l'éther, évaporée dans le vide et cristallisée dans le benzène bouillant donne des cristaux aciculaires à un point de fusion de 118° ayant toutes les propriétés de l'acide phénylglycolique ; l'analyse qui a été faite de ce corps a confirmé la réalité.

Analyse. — Calculé pour $C^8H^8O^3$: C 0/0, 63.15 ; H, 5.26. — Trouvé : C 0/0, 62.93 ; H, 5.91.

(Laboratoire de Chimie analytique. — Université de Bucarest).

N° 112. — Sur quelques essais pouvant être utilisés pour la détermination de la pureté des essences de térébenthine, par M. R. MARCILLE.

(25.5.1912)

Les industriels employant l'essence de térébenthine ont intérêt à pouvoir s'assurer eux-mêmes de la pureté des produits qu'ils achètent et une méthode d'analyse simple, n'utilisant pas les appa-

reils de prix élevé employés dans les laboratoires (polarimètre, réfractomètre), doit être appelée à leur rendre service.

Les fraudes en ces matières ont atteint, en effet, un véritable art. C'est ainsi qu'on a vu certains praticiens ingénieusement imaginer de compenser la faible densité des dérivés du pétrole utilisés pour ce genre de fraude (essences, white spirit) par l'addition de petites quantités de tétrachlorure de carbone de façon à obtenir un mélange de même densité que les essences de térébenthine, que la distillation fractionnée ordinaire de ces produits ne parvient pas à séparer.

D'autre part, les essences de térébenthine, surtout celles de pin maritime, s'oxydent rapidement à l'air et certaines des propriétés des dérivés formés se rapprochent de celles de certains adultérants : gemme, colophane, huile de résine, ce qui vient compliquer notablement le problème.

Solubilités acétiques. — La détermination des solubilités acétiques des essences et des parties de leur distillation fractionnée (en cinquièmes) nous a paru constituer un procédé d'essai susceptible dans la plupart des cas de se rendre compte aisément de l'addition de 5 0/0 d'un des adultérants ordinairement employés pour ces fraudes.

Nous dénommons solubilité acétique d'une essence de térébenthine le volume d'acide type nécessaire pour en dissoudre un volume à la température de 15°.

L'acide que nous utilisons est l'acide acétique sensiblement à 98 0/0, obtenu en ajoutant 2 0/0 d'eau à l'acide cristallisable, bonne qualité du commerce. Cet acide, constitué comme type, se dissout avec le sulfure de carbone (redistillé et sec) volume à volume (5 cc. exactement mesurés) à la température de 39-40°.

Cet essai se pratique comme la détermination de l'indice Crismer ou l'indice acétique des beurres.

Si la température à laquelle se produit la turbidité du mélange éclairci par chauffage est supérieure ou inférieure à 39-40°, on ajoute soit de l'acide, soit de l'eau, de manière à obtenir finalement le chiffre indiqué.

L'essai des essences se pratique ainsi : on mesure à la pipette 5 cc. de térébenthine, on les introduit dans une éprouvette à gaz de 25 cc. graduée en 1/10. On verse dessus peu à peu de l'acide acétique type, on bouche au liège, on agite énergiquement, puis on continue les affusions d'acide jusqu'au moment où le liquide soit parfaitement éclairci. Le tube toujours bouché est mis ensuite dans un récipient où coule un courant d'eau à température cons-

tante, généralement un nouveau trouble se produit, on rajoute avec précautions de petites quantités d'acide. Finalement, quand le liquide, après 5 minutes de séjour dans le bain d'eau, est resté clair, on lit le volume total du liquide, la température de l'eau, puis l'on calcule la quantité d'acide ajoutée pour 1 volume de térébenthine, en faisant subir au résultat une correction de 0,08 par degré de température différant de 15°.

Exemple : si le volume total du liquide était finalement de 23cc,4 à 17°5, la quantité d'acide ajoutée par volume serait de 3,68 + 0,2 = 3,88.

Si le produit à essayer exigeait un volume d'acide supérieur à 20 cc., la prise d'essai serait réduite à 4cc,3 ou 2 cc.

Suivant le mode d'analyse généralement adopté pour ces produits, nous avons déterminé, outre la solubilité de l'essence totale, celle des divers fractionnements en 1/5 et, pour plus de clarté, nous en reproduisons graphiquement les résultats. Alors que les essences pures se dissolvent dans 3,7 vol. d'acide, le pétrole, l'huile de résine en demandent 22 et la benzine 0,25.

Voici quelques-uns de nos résultats :

	Ess. Totale	1re fract.	2e fract.	3e fract.	4e fract.	5e fract.
Ess. landaise normale.....	3.6	3.85	3.8	3.7	3.6	3.5
— vieille	2.8	3.7	3.6	3.5	3.1	toutes proportions
— + 5 % pétrole.....	4.15	3.95	3.9	3.85	3.8	7.0
— + 5 % h. de résine...	4.25	3.85	3.8	3.7	3.6	8.5
— + 5 % benzine 130°..	3.1	2.75	3.2	3.4	3.5	3.2
— + 5 % ess. minérale.	3.8	3.9	4.05	4.0	3.85	3.6
Ess. pin d'alep. fraîche.....	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3	5.0

Dans les essais courants, on peut se dispenser d'essayer le 2e et le 4e fractionnement.

Le pétrole, l'huile de résine, la benzine se décèlent donc avec facilité, les deux premiers élèvent notablement la solubilité du 5e fractionnement, le dernier, au contraire, diminue celle du 1er fractionnement.

Pour les dérivés légers du pétrole, l'abaissement de densité du 1er fractionnement marque avec facilité cette fraude. Si ces produits étaient additionnés de tétrachlorure, l'abaissement du chiffre de solubilité de cette partie viendrait le déceler et l'on obtiendrait une courbe montante, puis descendante, absolument normale.

L'addition de gemme, de colophane, les essences vieilles pourraient masquer les additions de petites quantités de pétrole et d'huile de résine, mais la détermination de l'acidité de l'essence et de la densité de la 5e fraction permettrait de reconnaître ce genre de produits.

A ce propos, il y a lieu de renouveler les remarques suivantes :

Les essences de térébenthine de densité supérieure à 0,873 (15°) pour l'essence de pin maritime et de 0.877 pour celle de pin d'Alep sont considérées comme fraudées par définition du Congrès International pour la répression des fraudes (Paris 1909) et du Congrès des Résineux (Bordeaux 1910).

Les essences dont la densité à 15° du 1er fractionnement est inférieure à 0,862 sont suspectes de fraude par l'essence minérale, le white spirit.

Les essences dont la densité du 5e fractionnement est supérieure à 0,886 sont des essences vieilles ou additionnées de gemme ou de colophane.

Si l'acidité de l'essence calculée en grammes de potasse pure (KOH) est supérieure à 1gr,5 par kilogr., le produit peut être considéré comme non marchand, et si elle est supérieure à 5 gr., comme fraudé. (Définitions de Paris et de Bordeaux.)

Si l'on désirait n'avoir à opérer qu'un essai unique, plus rapide, l'on pourrait avoir recours aux procédés suivants : indice thermosulfurique, coefficient d'absorption sulfurique.

Ces essais ne renseignent pas sur le genre de fraude utilisée, mais avec des essences à acidité normale, ils fournissent des résultats suffisamment nets pour déceler 5 0/0 de tous les adultérants anormaux et l'huile de résine.

Indice thermosulfurique. — Cet indice s'obtient en utilisant le thermoléomètre Tortelli.

On introduit dans les récipients spéciaux 15 cc. d'huile de vaseline, puis 5 d'essence très exactement mesurés, on note la température, on fait couler le long des parois 5 cc. d'acide sulfurique type, on agite énergiquement et on lit la température maximum obtenue. La différence des lectures constitue l'indice. Alors que les essences pures ont des indices variant de 70 à 72°, tous les dérivés du pétrole, les benzines ont un indice ne dépassant pas 2° et les huiles de résine 10°. Une addition de 5 0/0 de ces produits aux essences normales se manifeste donc aisément.

Mais il y a lieu de tenir compte du coefficient de correction des vases, certains sont susceptibles de manifester entre eux des difrences de 4° pour la même essence, ou bien, si l'on ne possède

que deux ou trois récipients, on détermine l'indice de plusieurs essences pures et l'on adopte la moyenne de ces chiffres pour la base normale particulière à chacun de ces vases.

Coefficient d'absorption sulfurique. — Le coefficient d'absorption sulfurique consiste à déterminer la proportion d'essence absorbable par l'acide sulfurique comparativement à une essence pure.

Les essences de térébenthine se combinent avec l'acide sulfurique en presque totalité, alors que les adultérants sont sans action notable.

On utilise comme appareil un tube de Rose spécial, dont la tige est graduée au-dessus du trait de 50 cc. de 0 à 20 cc. en 1/5, mais à la rigueur, les tubes courants gradués de 50 à 55 sont également utilisables en modifiant les proportions de liquides employés.

Si l'on emploie les tubes courants, on introduit 100 cc. de pétrole, 15 d'essence: après mélange, on ajoute très exactement mesurés 40 cc. d'acide sulfurique; on bouche. On agite énergiquement *une* minute, puis on abandonne au repos.

Après une heure, on effectue la lecture du volume de la couche acide; son accroissement comparé au volume de l'essence constitue ce coefficient d'absorption.

Si l'on utilisait le tube de Rose spécial, l'essai se ferait avec les quantités suivantes de liquide : pétrole, 100 cc.; essence, 20; acide, 50.

Quelques essais préliminaires sont nécessaires pour se faire la main à l'agitation qui doit être aussi semblable que possible pour chaque essai; on doit arriver à obtenir avec la même essence des chiffres ne différant pas de plus de $0^{cc},2$.

Les chiffres obtenus variant avec la température initiale et le degré de concentration de l'acide, on doit déterminer de temps en temps son chiffre de base, mais particulièrement dans les cas douteux.

Les dérivés du pétrole apportent une diminution de volume proportionnelle à leur teneur; pour les benzines (130°), la diminution variait de 60 à 65 0/0 de celui ajouté (1).

(Laboratoire officiel de Chimie Agricole et Industrielle de la Régence de Tunis.)

(1) Un exposé plus complet de ces essais a paru dans les *Annales des Falsifications*, mai 1912).

BIBLIOGRAPHIE

Tables annuelles des constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie, publiées sous le patronage de l'Association internationale des Académies, par le comité international nommé par le VIIe Congrès de chimie appliquée. Secrétaire général : Ch. Marie, docteur ès sciences. Vol. I, année 1910. Gauthier-Villars, éditeur. Paris. Un vol. in-quarto carré de xxxix-727 pages.

Nous ne possédons qu'un nombre limité de recueils de données numériques. Ces livres se rapportent soit à des questions spéciales comme, par ex. les Tables d'optique de Dufet, les Tables de solubilité de Seidell, l'Index of spektra de Watts, etc..., soit à l'ensemble des sciences physico-chimiques comme les Tables de Landolt-Bœrnstein. De tels recueils sont forts utiles et dispensent, jusqu'à un certain point, de faire de pénibles recherches bibliographiques ; mais leur efficacité s'arrête à la date de leur publication.

Rien n'est plus difficile que de rechercher dans la littérature scientifique actuelle une valeur numérique. Cela tient, d'une part au nombre toujours croissant des périodiques. Cela tient, d'autre part, à ce que le titre d'un mémoire ne laisse pas toujours pressentir la nature des données numériques qu'il peut renfermer.

M. Ch. Marie a fait ressortir au VIIe Congrès de chimie appliquée l'intérêt que présente pour les chercheurs, savants et industriels, la publication d'un Recueil annuel de données expérimentales ou se trouveraient donnés systématiquement les nombres épars dans les différentes publications scientifiques et techniques. Une commission internationale a été nommée pour étudier le problème posé par M. Ch. Marie et pour trouver les moyens de lui donner une solution pratique. La tâche était extrêmement difficile et il suffit de se reporter à l'ouvrage pour se rendre compte de l'effort qu'il représente.

Des collaborateurs de toutes nationalités ont été chargés d'extraire les périodiques parus dans l'année 1910. Ils ont accumulé ainsi les matériaux que des spécialistes ont classés sous la direction d'une commission permanente composée de MM. M.

Bodenstein (Hanovre), G. Bruni (Padoue), E. Cohen (Utrecht) Ch. Marie (Paris), N. T. M. Wilsmore (Londres).

Le nombre des collaborateurs chargés de l'extraction des périodiques s'élève à 97. Le nombre des collaborateurs chargés de la rédaction des tableaux s'élève à 31.

Les matériaux ont été répartis en 46 chapitres intéressant toutes les branches de la chimie, de la physique et de la technologie.

Cet ouvrage est, au point de vue scientifique, le premier exemple d'une collaboration mondiale. Il correspond aux préoccupations et aux véritables besoins de l'époque actuelle.

Les chimistes trouveront dans cet ouvrage tous les renseignements numériques publiés dans l'année 1910.

Le texte, réduit à son expression la plus simple est rédigé en français, les titres et la table des matières sont rédigés en 4 langues : Allemand, anglais, français, italien, langues officielles des Congrès. Chaque donnée numérique est accompagnée de l'indication bibliographique qui la concerne.

Un volume semblable paraîtra chaque année.

Le monde savant accueillera une pareille publication avec l'intérêt qu'elle mérite. Pour que des documents aient leur maximum d'effet utile, il est nécessaire que ces documents soient classés. La commission internationale des Tables annuelles a su, d'une manière tout à fait désintéressée, réaliser cette organisation nécessaire.

Parmi les questions qui intéressent plus spécialement les chimistes, on peut citer les tables qui se rapportent aux points de fusion, aux chaleurs spécifiques, aux tensions de dissociation, aux solubilités, aux équilibres chimiques, aux vitesses de réaction, à l'électrochimie, à la chimie organique, etc. Aux spécialistes, nous signalerons les chapitres qui se rapportent aux huiles essentielles, aux corps gras, à la métallurgie, etc...

Ci-dessous, un résumé de la table des matières qui permet de se rendre compte de l'importance relative des divers chapitres.

Coefficient de compressibilité (1-4). Densité (4-30). Viscosité (31-49). Tension superficielle (42-44). Coefficients de dilatation (44-48). Points de fusion (48-50). Chaleurs spécifiques (50-59). Thermodynamique (59-62). Tensions de vapeur (62-72). Conductibilité thermique (80). Rayonnement (80-82). Photométrie (83-84). Pouvoir réflecteur (84-85). Pouvoir émissif (86). Coefficient d'absorption (87-94). Réfraction et dispersion (94-105). Spectroscopie (106-188). Pouvoir rotatoire (189-217). Electricité (218-243). Magnétisme (243-265). Radioactivité (265-269). Electronique et ioni-

sation (269-273). Poids atomiques (274-577). Atomistique (278-279). Diffusion (280-281). Pression osmotique (281). Degré d'association (282-286). Mélanges ; changements d'état (287-345). Solubilité (346-427). Thermochimie (428-435). Equilibres chimiques (436-445). Vitesse de réaction (445-459). Conductibilité des électrolytes (460-490). Forces électromotrices (491-506). Colloïdes (507-526). Adsorption (527-530). Cristallographie (537-588). Chimie organique (589-626). Huiles essentielles (627-631). Huiles, graisses et cires (632-636). Physiologie animale (637-640). Physiologie végétale (641-642). Art de l'Ingénieur (643-671). Propriétés mécaniques et diverses des métaux et alliages (672-699). Constantes mécaniques (700-722). Supplément (722-726). G. URBAIN.

Rapport sur les arts chimiques et pharmaceutiques à l'Exposition de Bruxelles, groupe XIV (Cl. 87), par **M. A. TRILLAT**, rapporteur. 1 vol. 520 pages, Belin, éditeur, Paris.

Ce Rapport sur la classe 87 des arts chimiques et pharmaceutiques renferme, outre l'énumération des divers produits exposés avec les renseignements sur les maisons françaises et étrangères ayant participé à l'Exposition de cette classe, une foule d'observations sur des sujets divers qui, de loin ou de près, se rapportent au développement de l'industrie chimique et en fixent l'importance. C'est ainsi que l'auteur a rassemblé de nombreux documents sur la marche de nos importations et de nos exportations de produits depuis 1900, sur la situation des industries chimiques dans les divers pays, sur l'état de notre enseignement chimique, sur le rôle joué par les Sociétés savantes, les Associations et les Syndicats chimiques dans le développement industriel, enfin sur les progrès accomplis dans les principales branches de l'industrie chimique.

L'enseignement technique, si développé chez nos voisins, a fait l'objet d'un chapitre important et M. Trillat a cherché à montrer comment il pouvait intéresser le côté chimique.

Comme le fait remarquer l'auteur, ce rapport est en quelque sorte une incursion dans le domaine chimique ; il peut être considéré comme un résumé d'observations suggérées à son auteur qui a cherché avant tout à faire ressortir les points saillants et nouveaux, de manière à permettre au lecteur d'en tirer des conclusions profitables.

Malgré l'abstention des représentants de plusieurs de nos grandes industries chimiques, l'Exposition de la classe 87 à Bruxelles a été

l'une des plus imposantes manifestations de la chimie industrielle au cours de ces dernières années. De cette enquête, faite si consciencieusement par M. Trillat, ressort la notion réconfortante que les savants français, dans tous les progrès accomplis ont participé pour une large part à cette marche en avant.

L'industriel, comme le savant, liront avec intérêt le travail si documenté de M. Trillat.

Cours d'analyse quantitative des produits de l'industrie chimique, par **Albert MEURICE** (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 1912).

Cet ouvrage forme la 2e partie du cours de chimie quantitative industrielle professée par l'auteur; il contient la description des dosages qui se rapportent aux industries de la verrerie, céramique, H^2SO^4, NO^3H, HCl, Al^2O^3, B^2O^3, sels métalliques, gaz de l'éclairage, NH^3, goudron, huiles, savonnerie, etc. Ce n'est pas un livre d'étude pour les débutants dans l'analyse, car la partie théorique n'y est traitée que d'une façon fort restreinte, mais c'est un bon livre de laboratoire, un guide du chimiste pour la pratique des opérations analytiques à effectuer, celles-ci étant données avec précision et bien détaillées. Dans beaucoup de cas, l'auteur donne des exemples des calculs d'analyses, ce qui sera fort apprécié des débutants; de plus, pour les principaux produits industriels, on trouvera des tableaux de la composition moyenne des produits marchands, fournissant des bases d'appréciation aux chimistes qui n'ont pas souvent occasion d'analyser ces substances.

V. Auger.

Les dérivés tartriques du vin (4e édition), par le **Dr P. CARLES**, correspondant de l'Académie de médecine. Lauréat de l'Institut, professeur agrégé de la faculté de médecine de Bordeaux. Vol. in-8° de 230 pages; éditeurs : Paris, Mulo, rue Hautefeuille, 12; Bordeaux, Feret et fils, rue de Grassi.

La rapidité avec laquelle les trois premières éditions ont été épuisées indique l'utilité de ce livre et le succès qui attend cette IVe édition. Au moment où la consommation de l'acide tartrique et des tartrates s'élève sans cesse, il est bon que chacun s'apprête

à bien connaître leur origine, leurs variétés naturelles, leurs modes d'extraction, de transformation, la manière d'établir leur valeur marchande.

Que les viticulteurs, les chimistes et les négociants tartriers n'oublient pas qu'il y a dans les marcs de vendange de la plupart des pays une seconde récolte, d'ordre chimique cette fois, et digne d'être prise en sérieuse considération. Souvenons-nous, d'ailleurs, que les dérivés tartriques du vin constituent chez nous à l'état brut ou raffiné un produit de premier ordre; puisque, en sus de la bonne part qu'elle consomme individuellement, la France en exporte tous les ans pour une vingtaine de millions de francs.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur les systèmes monovariants qui admettent une phase gazeuse ; URBAIN et SCAL (*J. Ch. Ph.*, t. 9, p. 756-768 ; 12.1911).

Vitesses de réactions dans les systèmes hétérogènes à plusieurs phases ; Jacques BOSELLI (*J. Ch. Ph.*, t. 9, p. 691-755 ; 12.1911). — L'auteur a étudié le cas particulier de vitesses de réaction dépendant pratiquement de phénomènes de diffusion et convection. Ce cas se présente lorsqu'on mesure des vitesses de dissol., vaporisation ou crist. ou bien lorsque des comb. chimiques s'effectuent très rapidement. Il y a lieu de distinguer deux espèces de courants de convection dans les parties fluides d'un système. Un fluide peut être d'ailleurs tranquille, mais des mouvements internes, ascendants ou descendants, se produisent parce que des phénomènes de dissolution ou des comb. chimiques s'effectuent en certaines régions de ce fluide et non dans d'autres et que, par suite, les densités des particules fluides aux différents points d'un plan horizontal ne sont pas les mêmes. Ces courants doivent être distingués de ceux provenant de causes extérieures quelconques. Dans le premier cas, on obtient la loi suivante, relative aux vitesses de dissol. ou de vaporisation d'un solide dans un fluide : la vitesse de dissol. d'un solide dans un fluide est proport. à une puissance un peu inférieure à 4/3 de la différence entre la conc. moyenne du sel dissous à une distance très petite de la surface de ce solide,

et la conc. générale dans le fluide. (Il y a tout lieu de supposer que cette différence est celle entre la conc. de satur. et la conc. générale). La vitesse de dissol. est proport. à la puissance 1/3 environ du coefficient de diffusion. Dans le second cas (quand les courants de convection proviennent de causes extérieures, les lois sont les suivantes: *a*) la vitesse de dissol. d'un corps est proport. à la racine carrée du coefficient de diffusion. *b*) A la racine carrée de la vitesse du courant général. *c*) A la différence de conc. moyenne du solide dissous à une distance excessivement petite de la surface de ce solide et de la conc. générale dans le fluide. Ces lois peuvent être appliquées aux vitesses de réaction avec comb. chimiques dans un système solide-fluide lorsque ces combin. sont très rapides; il faudra toutefois que la surface de conc. nulle se confonde sensiblement avec la surface du solide. Les lois ci-dessus s'appliquent aussi aux vitesses de dissolution de O^2 et de CO dans l'eau.

A. BOUCHONNET.

Sur les tourbillons cellulaires ; H. BÉNARD (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 563-566 ; 12.1911).

Cristalloïdes et colloïdes ou état moléculaire et état micellaire ; G. MALFITANO (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 502-553 ; 12.1911).

Chaleur spécifique de l'eau ; A. COTTY (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 282-288 ; 10.1911).

Conductibilité électrique des flammes et rayonnements corpusculaires ; G. MOREAU (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 289-315 ; 11.1911).

Note au sujet de l'absorption et du rayonnement secondaire des rayons cathodiques ; F. BUTAVAND (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 421-432 ; 11.1911).

Contribution à l'étude de l'électrisation de contact ; A. GRUMBACH (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 433-502 ; 12.1911).

Etude de la variation de force électromotrice des piles avec la température ; BEDEAU (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 553-563 ; 12.1911).

Contribution à l'étude des sels doubles formés par les sulfates peu solubles avec les sulfates alcalins ; M. BARRE (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 145-256 ; 10.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 850 et 851).

Recherches sur les sels haloïdes et les oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux ; de FORCRAND (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 256-282 ; 10.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 207.

Action de la potasse caustique sur les alcools primaires ; préparation des acides correspondants ; N. GUERBET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 58-64 ; 1.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 164).

Action de la potasse caustique sur les alcools secondaires ; N. GUERBET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 145-154 ; 2.1912). — (Voir *Bull*, (4), t. **11**, p. 276).

Etude d'une glycérine en C^4. Passage à la série du furfurane et aux érythrites ; H. PARISELLE (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 315-410 ; 11.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **5**, p. 1076 ; t. **7**, p. 1074.

Caractères de quelques phytostérols gauches ; T. KLOBB (*Ann. Ch. Ph.* (8), t. **24**, p. 410-421 ; 11.1911). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 919.

Sur la dextrinisation de l'amidon par dessiccation ; G. MALFITANO et Mlle A. MOSCHKOFF (*C. R.*, t. **154**, p. 443 ; 2.1912).

Action du chlore et du brome sur le déhydrodicarvacrol ; H. COUSIN (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 236-240 ; 3.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 332).

Sur la constitution de l'acide chrysophanique ; E. LÉGER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 281-389 ; 3.1912).

Les formes de l'iode dans le sirop iodotannique ; C. COURTOT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 299-302 ; 10.1911).

Un faux opium de Smyrne ; P. CARLES (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 343-345 ; 10.1911).

Sur l'huile d'amande décolorée; H. HÉRISSEY (*Journ. de Ph.et de Ch.* (7), t. **4**, p. 451-455 ; 11.1911).

Sur la présence de l'acétone et du formol dans quelques échantillons d'éther officinal ; G. GUÉRIN (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 492-494, 12.1911).

Titrage de la farine de moutarde ; A. DOMERGUE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 494-496 ; 12.1911).

De l'influence du degré alcoolique et du mode de préparation (macération et lixiviation) sur la teneur en principes immédiats de la teinture de gentiane préparée avec une racine non fermentée ; M. BRIDEL (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 545-552; 12.1911).

La poudre de belladone du commerce; P. LEMELAND (*Journ. Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 552-557 ; 12.1911).

Sur quelques falsifications du safran ; M. GALLOIS (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 5-11 ; 1.1912). — L'auteur essaie de baser une évaluation du degré de la falsification du safran sur la mesure du pouvoir réducteur de son infusion. M. SOMMELET.

Sur la composition d'un extrait aqueux préparé par macération et d'un extrait alcoolique préparé par lixiviation avec une racine de gentiane non fermentée ; M. BRIDEL (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**. p. 11-15 ; 1.1912). — L'extrait de gentiane prép. avec une racine séchée à l'air, d'après les indications du Codex de 1908 contient les 3/4 des hydrates de carbone, hydrolysables par l'invertine, contenus dans la racine, mais 85,58 °/₀ de la gentiopicrine sont hydrolysés. En préparant l'extrait par lixiviation au moyen d'alcool à 60°, on obtient un extrait qui contient la presque totalité des hydrates de carbone hydrolysables par l'invertine, et la perte de gentiopicrine n'est plus que de 15.12 0/0. L'auteur en conclut qu'on devrait abandonner l'extrait aqueux de gentiane. M. SOMMELET.

A propos de l'opalescence des ovules au tanin ; V. HARLAY (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 71-72; 1.1912).

Sur la résine brune de scammonée. Ses caractères. Recherche de ses falsifications ; L. BOURDIER (*Journ. de Ph. et*

de *Ch*, (7), t. 5, p. 97-107, 154-164 et 251-254 ; 2 et 3.1912). — Une résine brune de scammonée pure doit contenir au minimum 95 0/0 de résine sol. éther, 98 à 99 0/0 sol. alcool à 95°, 90 0/0 sol. $CHCl^3$, 90 0/0 sol. C^6H^6 et au maximum 5 à 6 0/0 de résine sol. CS^2 et 5 à 6 0/0 sol. éther de pétrole. Elle doit de plus être insol. dans l'essence de térébenthine, fondre instantanément entre 118° et 122°, donner α_D = — 20 à — 23°,5 en sol. à 4 0/0 dans l'alcool à 95°, renfermer au maximum 0.25 0/0 de cendres, et présenter un indice d'acidité au plus égal à 21 et un indice de saponification au moins égal à 235. M. SOMMELET.

Sur la quantité d'alcool que contiennent certains sirops officinaux ; A. ASTRUC et **J. DUVOCHEL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 5, p. 245-247 ; 3.1912).

Note sur le titrage des préparations de noix vomique et de Belladone (procédé du Codex) ; ; **A. LECLÈRE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 5, p. 247-251 ; 3.1912).

La pharmacologie du 606 (Salvarsan) ; **C. PÉPIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 5, p. 254-263 et p. 307-315 ; 3.1912). — Revue des faits récents intéressant la question. M. SOMMELET.

Eau distillée et sérums artificiels ; G. REBIERE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 5, p. 300-307 ; 3.1912).

Recherche sur le rôle protecteur du son de Paddy dans l'alimentation par le riz blanc ; L. BRÉAUDAT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 4, p. 447-451 ; 11.1911).

Calcul biliaire de grande taille ; E. CHAUVELOT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 4, p. 557-558 ; 12.1911).

Radioactivité persistante de l'organisme sous l'influence des injections de radium insoluble. Sérothérapie radioactive ; H. DOMINICI, G. PETIT et **A. JABERN** (*C. R.*, t. 153, p. 1509-1511 ; 12.1911).

Sur les effets de certains extraits hypophysaires ; H. CLAUDE et A. BAUDOIN (*C. R.*, t. 153, p. 1513-1515 ; 12.1911).

Activation de la sucrase par divers acides ; G. BERTRAND et M. et Mme ROSENBLATT (*C. R.*, t. 153, p. 1515-1518 ; 12.1911). — Voy. *Bull.* (4), t. 11, p. 176.

Sur le mécanisme de la destruction des diastases par la lumière ; H. AGULHON (*C. R.*, t. **153**, p. 979-982 ; 11.1911). — La sucrase, la laccase, la tyrosinase sont attaquées seulement en présence d'O moléculaire par les rayons lumineux visibles et moins rapidement détruites en l'absence de cet élément par les rayons ultra-violets. La catalase et l'émulsine sont détruites dans le vide par toutes les radiations, moins activement toutefois qu'en présence d'oxygène. La présure est insensible auxrayons visibles ; elle est attaquée par les rayons ultra-violets aussi activement dans le vide qu'en présence d'oxygène. ARTHUS.

De l'action caséifiante de certains lipoïdes ; H. GACHLINGER et A. TILMANT (*C. R.*, t. **153**, p. 982-983 ; 11.1911). — Il existe dans les lipoïdes, et en particulier dans les lipoïdes hépatiques, des acides gras solubles dans l'éther, acido-résistants et capables de déterminer la caséification, propriétés qui les rendent semblables à l'éthéro-bacilline d'Auclair, poison caséifiant du bacille tuberculeux. ARTHUS.

Sur les mélanines ; M. PIETTRE (*C. R.*, t. **153**, p. 1037-1040 ; 11.1911). — Etude du pigment noir de *Sepia officinalis* et de pigments noirs engendrés par l'action de l'extrait glycériné de *Russula delica* sur la tyrosine. ARTHUS.

Sur la composition chimique de quelques champignons supérieurs ; A. GORIS et M. MASCRÉ (*C. R.*, t. **153**, p. 1082-1084 ; 11.1911).

Recherches sur l'Amylomyces Rouxii ; R. GOUPIL (*C. R.*, t. **153**, p. 1172-1174 ; 12.1911). — Etudes portant essentiellement sur l'ac. succinique engendré en grande quantité dans les fermentations par l'*Amylomyces Rouxii*. ARTHUS.

Influence du calcium sur le développement et la composition minérale de l'Aspergillus niger ; Mlle ROBERT (*C. R.*, t. **153**, p. 1175-1177 ; 12.1911). — Le Ca ne paraît pas avoir d'influence sur le développement de l'*Aspergillus niger*, ou du moins s'il agit, c'est à une dose extrêmement petite, inférieure à celle que décèle la méthode de dosage de Ca, adoptée par l'auteur, méthode donnant 1/20 mgr. Toutefois l'Aspergillus fixe Ca, en totalité pour les doses faibles, en partie seulement pour les doses fortes.

ARTHUS.

Action des extraits entérique et pancréatique sur certains corps définis appartenant à différentes fonctions de la chimie organique ; **E. GÉRARD** et **J. LEROY** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 329-337; 4.1912). — Certains éthers, amides, anilides, uréides, nitriles, oximes, imides sont capables d'être déc., par suite d'un processus d'hydratation, par l'extrait entérique seul ou mélangé d'extrait pancréatique. Le dédoublement est assez rapide, la proportion de produit hydrolysé va en augmentant jusqu'à un maximum propre à chaque corps. M. SOMMELET.

Remarques sur l'acidité gastrique; **J. WINTER** (*C. R.*, t. **154**, p. 71 ; 1.1912).

Le fer est-il le catalyseur dans l'oxydation des phénols par la peroxydiastase du raifort; **H. COLIN** et **A. SÉNÉCHAL** (*C. R.*, t. **154**, p. 236; 1.1912).

Sur le rôle capital du manganèse dans la formation des conidies de l'aspergillus niger; **G. BERTRAND** (*C. R.*, t. **154**, p. 381 ; 2.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 494).

Influence de la suppression du zinc du milieu de culture de l'aspergillus niger sur la sécrétion de sucrase par cette mucédinée; **M. JAVILLIER** (*C. R.*, t. **154**, p. 383; 2.1912). — L'aspergillus privé de Zn ne laisse diffuser de sucrase ni dans son milieu de culture ni dans l'eau distillée quand on remplace par celle-ci le liquide nutritif. Les cellules sécrètent pourtant de la sucrase assez pour intervertir rapidement le saccharose qu'on leur offre, mais la quantité secrétée, rapportée à l'unité de poids de la plante, est notablement plus petite qu'en présence de Zn et la diastase disparaît rapidement du mycélium. ARTHUS.

Etude sur les causes du caillage du lait observé pendant les périodes orageuses; **A. TRILLAT** (*C. R.*, t. **154**, p. 613; 2.1912).

Extraordinaire sensibilité de l'Aspergillus niger vis-à-vis du manganèse; **G. BERTRAND** (*C. R.*, t. **154**, p. 616; 2.1912).— Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 400).

Activité de la sucrase d'Aspergillus en présence de divers acides; **G. BERTRAND, M.** et **Mme ROSENBLATT** (*C. R.*, t. **154**, p. 837; 3.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 464).

eur potassium et en sodium des différents organes d'un chien, P. **GÉRARD** (*C. R.*, t. **154**, p. 839; 3.1912).

Les rayons ultra-violets et l'émulsine d'Helix; **J. GIACA** (*C. R. Soc. biol.*, p. 2-3; 1.1912. — Lorsque le suc d'Helix pomatia a été exposé aux radiations de la lampe à mercure soit directement dans un vase largement ouvert, soit à travers les parois d'un récipient en quartz, l'activité du suc envers l'amygdaline est diminuée. Ce résultat est obtenu que le suc soit maintenu au contact ou à l'abri de l'air. Son altération est très faible, mais elle se manifeste pourtant quand le suc est dans un vase de verre. Les deux diastases contenues dans ce suc, la diastase libérant CNH et la diastase hydrolysant le biose de l'amygdaline sont l'une et l'autre altérées et dans la même proportion. ARTHUS.

Action des gaz putrides sur le ferment lactique; **A. TRILLAT** (*C. R.*, t. **154**, p. 372; 2.1912). — Les ferments lactiques exposés à l'action des gaz provenant de la putréfaction du bouillon ont poussé beaucoup plus vite que les témoins exposés à l'air normal. Ce n'est pas à NH^3 ni à CO^2 qu'il faut attribuer cette action favorisante, mais à l'ensemble des autres produits gazeux. ARTHUS.

Les diastases hydrolysantes du concombre d'âne (Ecballium elaterium A. Rich). II. Ferment amylolytique; **A. BERG** (*C. R. Soc. biol.*, p. 46-48; 1.1912. — Le concombre d'âne contient une amylase capable de transformer l'amidon en maltose; cette diastase n'est détruite qu'à 75°; elle est surtout contenue dans les parties vertes (péricarpe, limbe et pétiole) de la plante; elle est peu abondante dans la racine. ARTHUS.

Les diastases hydrolysantes du concombre d'âne (Ecballium elaterium A. Rich). III. Ferment protéolytique; **A. BERG** (*C. R. Soc. biol.*, p. 107-109; 1.1912). — Le concombre d'âne renferme un ferment protéolytique peptonisant les protéines et caséifiant le lait; ce ferment n'est détruit qu'à 75°; il est contenu plus particulièrement dans la pulpe qui baigne les grains; on le rencontre aussi dans le péricarpe et le limbe foliaire en quantité notable; le pétiole, la tige, la racine n'en renferment que fort peu. ARTHUS.

Sur la composition minérale du suc pancréatique de chien et de vache; **A. FROUIN** et **P. GÉRARD** (*C. R. Soc. biol.*, p. 98-100;

1.1912). — Les auteurs ont analysé du suc pancréatique de chien obtenu par fistule temporaire du canal pancréatique à la suite d'injections répétées de sécrétine, et du suc pancréatique de vache obtenu tel qu'il s'écoule spontanément d'une fistule temporaire. On a trouvé pour 1 litre de suc pancréatique de chien mélange des sucs fournis par 7 animaux : Cl. 1.734 ; S. 0.081 ; P. 0.064 ; K. 0.460 ; Na. 3.700 ; Ca. 0.013 ; Mg. 0.0023. On a trouvé pour 1 litre de suc pancréatique de vache 2 analyses distinctes : Cl. 4.386 et 3.280 ; S. 0.0414 et 0.0620 ; P. 0.0081 et 0.0028 ; K. 0.350 et 0.310 ; Na. 3.60 et 3.40 ; Ca. 0.0483 et 0.0557. Mg. 0.0008 et traces.

ARTHUS.

Évaluation du taux de la chloruration des liquides de l'organisme par la mesure de leur conductivité : **JAVAL** et **BOYET** *C. R. Soc. biol.*, p. 272-274 ; 2.1912.

Variations du potassium et du sodium dans la sécrétion gastrique ; **A. FROUIN** et **P. GÉRARD** *C. R. Soc. biol.*, p. 340-341, 2.1912. — Les métaux alcalins ou alcalino-terreux du suc gastrique ne varient sensiblement pas, quelle que soit la nature du chlorure de l'alimentation. Na est le métal le plus abondant du suc gastrique. Ca y présente une remarquable fixité. Na, 0gr.284 à 0gr.336 pour 1 litre de suc gastrique ; K, 0gr.146 à 0gr.280 ; Ca, 0gr.012 à 0gr.013.

ARTHUS.

Recherches sur la digestion du lait. Digestion gastrique du caséum : **L. GAUCHER** *C. R. Soc. biol.*, p. 354-355 ; 3.1912.

Influence de la bile sur les fermentations microbiennes I. Fermentation de l'amidon : **H. ROGER** *C. R. Soc. biol.*, p. 398-399 ; 3.1912.

Recherches sur les indols substitués d'origine tryptophanique. Expériences avec le scatol. **Cl. GAUTIER** *C. R. Soc. biol.*, p. 483-485 ; 3.1912.

Formation de fibrine-ferment dans les mélanges de sérum et de peptone : **J. BORDET** et **L. DELANGE** *C. R. Soc. biol.*, p. 510-512 ; 3.1912.

Action des acides aminés sur la saccharification de l'amidon par le suc pancréatique : **E. TERROINE** et **J. WEILL** *C. R. Soc. biol.*, p. 542 ; 3.1912.

Action de l'émulsine sur la gentiopicrine en milieu alcoolique ; Em. BOURQUELOT et **M. BRIDEL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 385-390; 11.1911). — L'émulsine en poudre hydrolyse la gentiopicrine de façon notable, même dans l'alcool à 90 0/0 et cela, par simple contact, car le ferment ne se dissout pas dans les liquides renfermant 60 0/0 d'alcool. M. SOMMELET.

Application de la méthode biochimique à l'analyse de la Busserole ; A. FICHTENHOLZ (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 441-446; 11.1911). — Les résultats obtenus par la méthode biochimique concordent avec ce que l'on sait de l'existence de l'arbutine et de la méthyl-arbutine dans la Busserole.

M. SOMMELET.

Sur la présence de notables quantités de sucre de canne dans la racine de gentiane séchée à l'air sans fermentation; M. BRIDEL (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 455-458; 11.1911).

Déplacement par l'eau des substances solubles contenues dans le plasma des tubercules de pommes de terre ; G. ANDRÉ (*C. R.*, t. **153**, p. 1497-1500; 12.1911).

Application de la méthode biochimique à l'étude des feuilles de Kalmia latifolia L. ; obtention d'un glucoside ; Em. BOURQUELOT et **A. FICHTENHOLZ** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 49-58 ; 1.1912). — Les auteurs ont isolé du *Kalmia latifolia L.* un *glucoside* crist. (eau bouill.) F. 154°, sol. dans 877 p. d'eau à 19-20°, très sol. alcool, éther acétique, à peu près insol. éther; il est lévogyre, $\alpha_D = -55°,4$. La sol. aq. donne avec $FeCl^3$ une coloration rouge ; le glucoside n'est pas réducteur, mais le devient après l'hydrolyse sulfurique qui met en liberté du glucose *d*. Les feuilles de la plante renferment, en faible quantité, de l'invertine et de l'émulsine. M. SOMMELET.

Comparaison des résultats obtenus par la macération et par la diffusion dans les distilleries agricoles de betteraves; L. AMMANN (*C. R.*, t. **154**, p. 294 ; 1.1912).

Influence de l'eau et de la vinase sur la composition des pulpes de sucrerie et de distillerie ; L. AMMANN (*C. R.*, t. **154**, p. 366; 2.1912).

Activité diastasique des divers organes d'Ecballium elaterium A. Rich. Rôle physiologique de la pulpe entourant les graines; A. BERG (*C. R.*, t. **154**, p. 370; 2.1912). — Etude des ferments présidant à l'hydrolyse des hydrates de carbone, des glucosides et des protéines de l'Ecballium elaterium A. Rich., amylase, élatérase et présure. ARTHUS.

Sur la présence de la fraxine dans le Diervilla lutea; M. CHARAUX (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 248-250; 9.1911).

Présence du glucose en excès par rapport au sucre interverti dans certains fruits à confitures; FAVREL et GARNIER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 253-255; 9.1911).

Contribution à l'étude biochimique du « roulement des feuilles ». Maladie de la pomme de terre (II). **Les oxydases des tubercules à l'état de repos et en germination; G. DOBY** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 289-294; 10.1911). (Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 997).

Quelques observations sur les plantes à huiles essentielles et sur leurs essences; A. W. K. DE JONG (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 211-219; 10.1911). — La proportion d'essence fournie par la feuille du patchouli varie avec l'âge de la plante; dans le cas du patchouli de Singapour elle est maximum pour la 3e ou 4e feuille (100 gr. de feuilles sèches donnent de 9 à 9cc,7 d'essence); dans le cas du patchouli de Java, qui donne un Rt plus faible, le maximum est atteint pour la 3e feuille. Les parties molles des branches donnent 0cc,33 d'essence pour 100 gr. de substance sèche, et les parties ligneuses 0cc,07. L'auteur montre ensuite que, contrairement aux idées admises, l'essence de patchouli ne se forme pas pendant la fermentation des feuilles fraîches mais préexiste dans ces feuilles. Le fait que les feuilles fraîches donnent moins d'essence que les feuilles sèches doit être attribué à ce que l'essence ne passe pas facilement par une membrane humide, et la tension de l'essence ne suffit pas à la déchirer; lorsqu'en effet les feuilles fraîches sont broyées par un procédé quelconque le Rt en essence devient plus élevé. P. CARRÉ.

Acide lactarinique, acide lactarique et acide stéarique dans les champignons; J. BOUGAULT et C. CHARAUX (*Journ. de*

Ph. et de Ch. (7), t. **5**, p. 65-71 ; 1.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 310). — Les auteurs ont rencontré l'ac. lactarinique dans les variétés suivantes du genre Lactarius : *L. uvidus* Fr. 2.90 0/0, *L. theiogalus* B 2.30 0/0, *L. lilacinus* Lasch 2.25 0/0, *L. subdulcis* (var. pâle) B 2.15 0/0, *L. plumbeus* B 2.10 0/0, *L. pyrogalus* B 1.80 0/0. D'autres variétés ne contiennent pas d'ac. lactarinique, mais de l'ac. stéarique : *L. azonites* B 3 0/0, *L. vellereus* Fr. 1.20 0/0, *L. controversus* Fr. 1.10 0/0, *L. deliciosus* L 0.90 0/0, *L. piperatus* Scop., *L. subdulcis* V, *L. torminosus* Sch. Le latex desséché contient plus de 25 0/0 d'ac. stéarique. Les *Russula delica* Fr. et *Queletii* Fr. contiennent aussi ce même acide, mais en proportion moins forte que les Lactaires. L'*ac. lactarique* de Thœrner (*D. ch. G.*, t. **12**, p. 1636), Bissinger (*Arch. d. Pharm.*, t. **21**, p. 238), de Chodat et Chuit (*Arch. des Sc. physiques de Genève* (3), t. **21**, p. 385, *Bull.* (3), t. **2**, p. 153) semble être identique avec l'ac. stéarique. Les auteurs ont fréquemment rencontré au cours de leurs études sur la composition des champignons des comb. du groupe des cholestérines. M. SOMMELET.

Note sur le laurier-rose. Etude de l'écorce, de la séve et de la graine ; A. LEULIER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 108-116 ; 2.1912). — D'après l'auteur, toutes les parties analysées du laurier-rose contiendraient de la *l*-strophantine. M. SOMMELET.

Identification du glucoside des feuilles de Kalmia latifolia avec l'asébotine ; G. BOURQUELOT et **A. FICHTENHOLZ** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 296-300 ; 3.1912).

Identification du glucoside des feuilles de Kalmia latifolia avec l'asébotine ; Em. BOURQUELOT et **Mlle A. FICHTENHOLZ** (*C. R.*, t. **154**, p. 526 ; 2.1912).

Pectines d'Aucuba et d'écorces d'oranges douces ; V. HARLAY (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 334-347 ; 4.1912).

Sur les pectines des feuilles de Kalmia latifolia L. et des racines de Verbascum Thapsus L. ; E. VERDON (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 347-353 ; 4.1912).

Action du soufre en fleur sur la végétation ; E. BOULLANGER (*C. R.*, t. **154**, p. 369 ; 2.1912). — L'action du soufre est considérable en terre ordinaire non stérilisée. Il est probable, par

conséquent que le S agit indirectement sur la végétation en modifiant la flore bactérienne du sol et en entravant le développement de certains organismes. ARTHUS.

Sur l'action fertilisante du soufre; A. DEMOLON (*C. R.*, t. **154**, p. 524 ; 2.1912). — L'auteur cite un certain nombre de faits tendant à démontrer que l'action fertilisante du « Crude ammoniac », résidu de l'épuration du gaz d'éclairage tient pour une part au moins au soufre qu'il contient. ARTHUS.

Sur un procédé de dosage volumétrique du sélénium colloïdal; G. REBIÈRE (*C. R. Soc. biol.*, p. 512-514; 3.1912). — L'auteur a préparé 2 variétés de Se colloïdal : le Se α, liquide brun noir légèrement dichroïque, électro-négatif, montrant à l'ultramicroscope des grains jaunes et rouges très petits, se transf. par évaporation en prés. d'un acide en Se rouge qui se dépose et qui devient noir au-dessus de 100°; et le Se β, liquide rouge corail très fortement dichroïque, électro-négatif, montrant à l'ultramicroscope des grains jaune orangé, jaune bleu et verts extrêmement petits, très nombreux et uniformes, laissant déposer par évaporation en présence d'un acide du Se rouge qui devient noir au-dessus de 100°. Ces deux variétés réagissent à froid sur la sol. N/10 de CNK en quelques minutes; il se produit un séléniocyanate Se + CNK = SeCNK. La sol. N/10 de CNK renfermant par litre 2/10 mol. de ce sel, théoriquement chaque cc. est capable de se combiner avec 1/500 Se soit (Se = 79) $0^{gr},0158$ Se. Pour doser volumétriquement le Se colloïdal, il suffit de mélanger dans une fiole conique 10 cc. CNK N/10 et 50 cc. Se colloïdal, d'ajouter après décoloration 5 cc. NH^3,5 gouttes Kl à 10 0/0 et de verser avec une burette divisée en 1/20 cc. la sol. de NO^3Ag N/10 jusqu'à légère opalescence persistante de la liqueur. Soit *a* le nombre de cc. de NO^3Ag N/10 employé, (10 — *a*) représente la quantité de CNK N/10 entrée en réaction avec le Se, et le poids de ce dernier, rapporté au litre, sera $p = (10 - a) \times 0,0158 \times 20$. ARTHUS.

Recherche du phosphore blanc en présence d'acide hypophosphoreux et d'arsenic : A. LECLÈRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 15-18 ; 1.1912). — H naissant, produit en milieu alcalin (Al + KOH), n'exerce son action que sur As^2O^3 et P blanc ; les ac. cacodylique, méthylarsinique, arsénique, hypophosphoreux ne sont pas réduits dans ces conditions. Si donc, sous l'action de H dégagé par la réaction de Al sur KOH, on obtient une réduction

du papier à NO^3Ag ammoniacal, on peut conclure à la présence de As^2O^3 ou de P blanc, et de P seul, si l'on a eu soin, avant d'ajouter Al, d'oxyder As^2O^3 par le persulfate de soude. M. SOMMELET.

Le dosage de l'acide cinnamique en solution aqueuse par le brome ; A. W. K. DE JONG (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **30**, p. 223-224 ; 10.1911). — Voir *Bull.* (3), t. **36**, p. 1289. — Le dosage de l'ac. cinnamique par Br donne des résultats exacts en opérant de la façon suivante : l'acide est dissous dans NaOH et reppté par HCl (afin de le diviser) ; on ajoute une sol. aq. N/50 de Br jusqu'à ce que la coloration jaune persiste 5 min., et ensuite KI, puis on titre l'iode en liberté par l'excès de Br. P. CARRÉ.

Recherche de l'alcool méthylique dans les alcoolés, en particulier dans la teinture d'iode ; E. VOISENET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 240-245 ; 3.1912). — L'auteur oxyde le mélange incriminé par $SO^4H^2 + Cr^2O^7K^2$ et caractérise l'aldéhyde formique produit au moyen du réactif déjà indiqué par lui (*Bull.* (3), t. **35**, p. 748). M. SOMMELET.

Nouvelle méthode de destruction de la matière organique par le brome, applicable spécialement en toxicologie : G. MAGNIN (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **4**, p. 302-306 ; 10.1911). — L'auteur propose de remplacer l'action du Cl par celle de Br dans le procédé de Fresénius-Babo-Ogier.

M. SOMMELET.

Sur le dosage de l'urée ; DESGREZ et **FEUILLIÉ** (*C. R.*, t. **153**, p. 1007 ; 11.1911). — Parmi les nombreuses méthodes proposées pour le dosage de l'urée dans l'urine, les auteurs recommandent, comme étant le plus rapide, l'emploi du réactif de Millon ($NO^3H + NO^2H$), selon le mode opératoire de Bouchard. En ayant soin d'opérer toujours à la même T (30-35°), on obtient des résultats exacts. De toutes les autres substances présentes dans l'urine, l'allantoïne est la seule qui commence à se déc. à cette T, et l'urine n'en renferme qu'une très faible quantité (0gr,014 environ par 24 heures). P. CARRÉ.

Critique des méthodes de dosage de l'acide urique et des corps xantho-uriques ; D. SAUZÉAT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 164-168, 445-449 et 485-490 ; 2 et 5.1912).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 28 JUIN 1912.

Présidence de M. HANRIOT, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. J. BISS, Dr en philosophie de l'Université de Berlin, 116, rue Amelot, Paris.

M. le Dr A. LURGO, Chimiste, Lauréat de la R. Université de Turin, 7, rue des Pavillons, Paris.

M. le Dr BAUDOUIN, 5, rue Stanislas, Paris.

Sont nommés membres non-résidants :

M. le Dr S. MINOVICI, Professeur à l'Université de Bucarest, Str. Popa Rusu, 30, à Bucarest.

M. B. DIAZ-OSSA, Professeur à l'Université du Chili, Casilla 962, à Santiago du Chili.

M. P. LAFONT, Dr en pharmacie, à Perpignan.

M. E. MOREAU, Dr en pharmacie, rue du Vieux-Marché, à Saint-Germain-en-Laye.

M. SUBRA, chimiste, 2, boulevard Carnot, à Toulouse.

M. VIDAURRE, étudiant en chimie à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Est proposé pour être membre résidant :

M. JARVIS, Pharmacien de 1re classe, Pharmacie Swan, 12, rue de Castiglione, à Paris, présenté par MM. FOURNEAU et MOUREU.

Est proposé pour être membre non-résidant :

M. G. CHAUDRON, licencié ès sciences, 33, boulevard de la République, à Versailles, présenté par MM. ALLAIN-LE-CANU et LASÈGUE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Contribution à l'étude de la vulcanisation à froid du caoutchou thèse de l'Université de Clermont-Ferrand, par M. G. Bernstein.

La Revue générale de Chimie pure et appliquée, de Jaubert.

Mme Bidet a envoyé à la Société chimique un portrait de s mari, André Bidet, membre de la Société, décédé le 3 mars 1912

M. Bourdier envoie ses remerciements pour la distinctio accordée à ses travaux.

Analyse immédiate du jaune d'œuf: non-existence des lécithine

M. N. A. Barbieri continue l'exposé de ses recherches.

La fraction B, aqueuse, contient seulement la totalité du NaCl e la matière colorante ou ovochromine.

L'ovochromine est séparée du NaCl soit par polydialyse, soit p l'acétone comme il a été déjà indiqué (*C. R.*, 17 juin 1912).

L'analyse de l'ovochromine donne : C, 42.60 ; H, 6.70 ; N, 8.0 S, 1.60 ; Ph, 0.00 ; O, 40.785 ; Fe, 0.235.

La fraction C contient une albumine incoagulable par la chale ou paravitelline : C, 54.54 ; H, 7.52 ; N, 12.75 ; S, 0.720, O, 24.4 Ph, 0.00 ; Fe, 0.00.

La fraction D contient l'ovovitelline complètement exempte corps gras.

100 gr. d'ovovitelline (C, 53.35 ; H, 6.75 ; N, 13.25 ; Ph, 0.6 S, 0.93 ; O, 21.12 ; Fe, 0.00) donnent 3gr,9527 de cendres à pe acides dont 1gr,6090 sont fournis par les cendres solub (Ph. 23.65 0/0) et 2gr,3437 par les cendres insolubles (Ph. 20.71 0/

La totalité du Ph des cendres est de 22.13 0/0, et la totalité Ph des cendres de 16gr,92 d'ovitelline mêlée à 0gr,50 de CaO de 22.16 0/0.

Les cendres contiennent Na, K, Mg, Ca et probablement Al quantité suffisante pour saturer l'acide phosphorique.

La totalité du Ph de l'ovovitelline (*Internationaler Physiolog Kongress, Wien* 1910 : sur le prétendu phosphore organique) trouve à l'état de Ph minéral comme cela sera ultérieurem prouvé.

200 gr. d'ovovitelline soumis à la saponification par la pota alcoolique n'ont pas donné la moindre trace de glycérine et d' cide gras (absence de lécithines combinées). De même 200 g d'ovovitelline soumis à l'hydrolyse sulfurique (H^2SO^4 10 0 n'ont donné aucune trace de corps gras.

L'ovovitelline unie à l'ovochromine, qui est le seul principe du jaune d'œuf qui contienne du Fe, forme la nucléine ou hématogène.

Les noms de lécithoalbumine, de nucléoalbumine, de nucléine ou hématogène doivent être radiés de la littérature chimique du jaune d'œuf.

Séparation et dosage des plus petites quantités de fluor.

M. A. Gautier, en son nom et au nom de M. P. Clausmann, communique les résultats de leurs recherches.

Les méthodes de dosage des *faibles quantités de fluor* dans les eaux, les roches, les tissus vivants sont insuffisantes et incorrectes. On ne peut concentrer le fluor en présence des sels de chaux, de magnésie, des silicates qui l'entraînent.

Les auteurs concentrent d'abord le fluor en le faisant passer entièrement à l'état de fluorure alcalin, puis ils le transforment en fluorure de plomb qu'ils dosent colorimétriquement.

La méthode est fondée sur cette observation que les sels de baryum précipitent le fluor ou l'entraînent totalement des liqueurs où ils se forment.

Si le fluor est en solution, on ajoute un peu de sulfate de soude et de chlorure de baryum, on évapore à sec et lave à l'eau alcoolisée ; le résidu contient tout le fluor.

Si l'on a affaire à un minéral, on l'attaque par les carbonates alcalins mêlés de silice, on filtre, enlève la silice par le carbonate d'ammoniaque à chaud, filtre et précipite comme ci-dessus par le mélange de sulfate sodique et de sel de baryum.

Si l'on a un tissu végétal ou animal, on l'incinère en présence de 2 0/0 de chaux vive à 500-600°, on reprend la cendre par HCl étendu, alcalinise légèrement et précipite par SO^4Na^2 et $BaCl^2$; après évaporation, on lave à l'eau alcoolisée. Le fluor est contenu tout entier dans le résidu.

Pour l'en extraire, et dans ces trois cas, ce résidu est placé dans un creuset d'or spécial où on l'attaque *en vase clos* par l'acide sulfurique. Les acides fluorhydrique et fluosilicique dégagés s'absorbent dans un peu de potasse contenue dans un panier suspendu au haut du creuset, sous son couvercle, convexe en dessous et refroidi au-dessus par un réfrigérant spécial. Les fluorure et fluosilicate de potassium formés sont ensuite dissous dans l'eau, bouillis pour décomposer le fluosilicate, et la silice séparée par CO^3AmH.

La liqueur contient alors la totalité du fluor à l'état de fluorure

alcalin que l'on précipite comme précédemment par le sulfate de baryum. Ce précipité, bien lavé à l'eau alcoolisée et séché, est placé dans un creuset de platine de 10 à 15 cc. construit comme le creuset d'or précédent et clos comme lui. L'acide fluorhydrique dégagé par SO^4H^2 va se fixer *en vase clos*, sur du cristal concassé, humecté d'eau, contenu dans le panier du creuset.

Le fluorure de plomb ainsi formé est alors dissous par le chlorate de potasse en solution étendue, et le plomb transformé en sulfure colloïdal soluble. On compare ensuite au colorimètre cette solution colorée en marron avec des solutions titrées où le plomb a été transformé en sulfure colloïdal comme le précédent.

Les résultats de cette méthode sont très exacts. Elle permet de retrouver et de doser $0^{mgr},1$ de fluor par litre d'eau distillée ou minérale et de le déceler par la gravure sur verre sur 2 millièmes de milligramme.

Sur une réaction colorée de l'ammoniaque.

M. Pierre Thomas a étudié une réaction colorée de l'ammoniaque, signalée par Berthelot en 1859, et son application au dosage colorimétrique de ce corps. Pour l'obtenir, on ajoute à la solution ammoniacale un excès de phénol et, goutte à goutte, de l'hypochlorite de sodium dilué ; il se développe une belle coloration bleue. La sensibilité est égale à celle du Nessler.

A propos d'un mémoire sur le même sujet, publié il y a quelque temps par N. Tarugi et F. Lenci, il indique un certain nombre de résultats relatifs à la réaction phénol-hypochlorite en présence de divers corps azotés, acides aminés, amides, uréides, amines grasses.

La coloration bleue ne paraît pas liée forcément à la production de quinone-chlorimide ; l'hypochlorite peut être d'ailleurs remplacé par divers oxydants. La coloration se produit lorsqu'on mélange simplement le phénol et l'ammoniaque.

Comment la présence ou l'absence de zinc influent sur la consommation par l'Aspergillus niger de ses aliments hydrocarbonés, azotés et minéraux.

M. Javillier a étudié comment la présence du zinc retentit sur la consommation par l'Aspergillus des aliments qui sont indispensables à sa croissance :

1° *Sucre*. — Le Zn règle la consommation du sucre, il diminue la « dépense d'entretien » au profit de la « dépense de construction »,

il stabilise le rapport $\frac{\text{plante construite}}{\text{sucre consommé}}$. C'est lorsqu'on fournit à la plante de l'azote ammoniacal sous forme du sel d'ammonium d'un acide organique approprié que cette règle se vérifie de la plus remarquable façon.

2° *Azote.* — Le zinc influe sur la consommation de l'azote ammoniacal ; la proportion d'azote utilisée pour la construction d'un gramme de plante sèche est plus grande sans Zn qu'avec cet élément.

3° *Si, P, S, K, Fe, Mn, Mg.* — Le zinc influe sur la minéralisation de la plante qualitativement et quantitativement. Il entraîne une fixation supplémentaire de certains agents catalytiques (Fe, Mn), il fait varier le taux de fixation de certains éléments plastiques.

L'auteur propose une définition nouvelle des *coefficients d'utilité spécifique* des éléments.

MM. Fourneau et Piettre communiquent les premiers résultats de leurs recherches sur l'alcoolyse des lipoïdes complexes. L'alcoolyse des matières grasses, signalée par Gerhard dans son *Traité de Chimie organique* et tirée de l'oubli par M. Haller, n'avait pas été appliquée, jusqu'ici, aux extraits éthéroalcooliques d'organes ni aux phosphatides.

Les auteurs ont étudié tout d'abord la lécithine. En alcoolysant ce phosphatide par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, ils ont obtenu, en partant de 100 gr. de lécithine pure, 68 gr. d'éthers méthyliques, 24 gr. de glycérophosphate de chaux, 14 gr. de chlorhydrate de choline, la théorie étant respectivement 76, 26, 17.

Le mélange d'éthers ne paraît pas contenir de palmitate d'éthyle, et, d'après les indications fournies par l'indice d'iode, il paraîtrait être formé de 2/3 d'oléate de méthyle et de 1/3 de stéarate. Les auteurs font des réserves en ce qui concerne les éthers d'acides gras contenant plusieurs doubles liaisons signalés par M. Cousin.

Appliquée aux lipoïdes totaux du jaune d'œuf, la méthode a permis d'isoler intégralement et d'emblée la cholestérine, qui cristallise immédiatement dans le mélange alcoolique refroidi.

200 gr. de jaune d'œuf desséché ont donné 3gr,50 de cholestérine, 38 gr. de lécithine et 60 gr. de graisses neutres.

MM. Fourneau et Piettre ont appliqué leur méthode aux capsules surrénales qui contiennent 3 0/0 de cholestérine calculée sur la matière sèche et 6 0/0 de lécithine. Ces chiffres ne sont pas défi-

nitifs, les auteurs se proposant de compléter l'étude de cet important organe.

A propos de la communication de M. Fourneau, M. le Dr Bainbridge observe :

Pour admettre dans les lipoïdes complexes (lécithines) la préexistence de l'acide glycérophosphorique, il est nécessaire d'enlever au mélange lécithinique la totalité des corps gras et la totalité des phosphates à l'aide de moyens rigoureusement physiologiques. Dès que l'on a privé la prétendue lécithine de la totalité des phosphates, il reste des corps gras exempts de Ph.

Pour admettre dans la prétendue lécithine la préexistence de la choline, il est nécessaire de rendre la lécithine incolore.

Dès qu'on a enlevé à la prétendue lécithine la totalité de l'euchromine on trouve que les corps gras ne contiennent plus d'azote.

Toute lécithine contient des cendres phosphatées et du soufre.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 28 JUIN 1912.

Présidence de M. Ballard, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance du 15 mars est lu et adopté.

Après la lecture de la correspondance, la parole est donnée aux auteurs de communications :

M. Frézouls n'a pu obtenir l'acide hexahydrocinnamique en condensant l'aldéhyde hexahydrobenzoïque avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude, à la température de 180°. Un essai de préparation de la perhydrobenzoïne par chauffage de cette aldéhyde avec KCAz a également échoué. Dans les deux expériences on a obtenu le dimère de l'aldéhyde (C^6H^{11}-CHO)^2 déjà décrit par Wallach.

A la température ordinaire les essais de condensation donnent de meilleurs résultats. L'aldéhyde hexahydrobenzoïque et l'acétophénone peuvent être condensées, en présence de méthylate de soude à 20 0/0. On obtient l'hexahydrobenzylidène-acétophénone C^6H^{11}-CH=CH-CO-C^6H^5 qui forme des aiguilles fusibles à 167-168°.

La benzylidène-hexahydroacétophénone C^6H^5-CH=CH-CO-C^6H^{11} peut être préparée en condensant dans les mêmes conditions l'aldéhyde benzoïque et l'hexahydroacétophénone. Ce corps se présente sous la forme de grandes lamelles fusibles à 58-59°. Cette cétone, en solution chloroformique, fixe le brome à froid pour donner C^6H^5-CHBr-CHBr-CO-C^6H^{11}, fines aiguilles fusibles à 144-145°. Un essai de condensation de l'aldéhyde hexahydrobenzoïque avec l'hexahydroacétophénone n'a pas permis d'obtenir l'hexahydrobenzylidène-hexahydroacétophénone : C^6H^{11}-CH=CH-CO-C^6H^{11}. Il semble que l'aptitude aux condensations diminue avec l'hydrogénation du noyau cyclique.

L'hydrogénation catalytique de la benzylidène-acétophénone par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, avec un nickel réduit à basse température, ne donne pas à 200° la cétone saturée correspondante. On obtient au début, le dicyclohexylpropane symétrique, et, l'activité du nickel diminuant au bout de quelques jours, le diphényl-propane symétrique. L'hydrogénation est complète parce que, à 200°, le passage de la benzylidène-acétophénone dans le tube à nickel est très lent.

La benzylidène-acétophénone bout en effet à une température relativement élevée : 345-348°.

1-3. Dicyclohexylpropane, liquide incolore : se solidifie à — 30°. Aiguilles incolores fondant à — 17°. Bout à 291°-292° (corr.), $d_{24} = 0,8752$, $n_D^{24} = 1,4736$, R. M. trouvée 66,75, calculée 66,94.

1-3. Diphénylpropane, liquide incolore ne se solidifie pas à — 50° Eb. = 299-300° (corr.), $d_{19.5} = 0,9018$, $n_D^{14.5} = 1,5028$, R.M. trouvée 64,23, calculée 64,56.

L'auteur se propose de préparer à l'aide d'autres cétones benzylidéniques les carbures correspondants.

MM. Ville et Derrien font une communication sur la *méthylène-urée cause d'erreurs en microscopie urinaire*. Le chimiste peut recevoir des urines à analyser qui ont été additionnées de formol à son insu. L'examen microscopique du dépôt de telles urines décèle de nombreux globules cristallins de méthylène-urée (résultat de l'action de l'aldéhyde formique sur l'urée) qu'une simple comparaison avec les figures d'atlas de microscopie urinaire pourrait faire prendre pour de la *leucine*. Mais ces globules sont insolubles dans les acides dilués qui dissolvent la leucine, de plus ils donnent les réactions colorées du formol. Ils présentent très nettement (mieux que les globules de leucine) le phénomène de la croix de polarisation ; il faut donc mettre en garde les histolo-

gistes, étudiant par exemple les cylindres urinaires fixés par des réactifs contenant du formol, contre une confusion possible avec des globules de *lécithine*, s'ils s'en tenaient à ce caractère non spécifique de la croix de polarisation.

MM. J. Ville et W. Mestrezat indiquent un moyen de rendre plus active l'essence de térébenthine aérée dans l'application de la réaction de Van-Deen à la caractérisation du sang.

En étudiant l'action du sang sur la teinture de gayac en présence de l'essence de térébenthine aérée (1) les auteurs ont constaté que la coloration bleue qui se produit dans cette réaction est rendue manifestement plus rapide et plus intense, quand on opère avec de l'essence de térébenthine préalablement activée par agitation avec de l'eau oxygénée, avec lavages consécutifs et prolongés à l'eau.

On opère de la manière suivante : dans un entonnoir à séparation, à robinet, et bouché à l'émeri, on agite de l'essence de térébenthine, ancienne et aérée, avec son volume environ d'eau oxygénée. Après dix à douze agitations, de quarante à cinquante secousses chacune, opérées successivement et après séparation des liquides, on constate que la partie aqueuse soutirée ne renferme sensiblement plus de peroxyde d'hydrogène. On soumet alors l'essence de térébenthine à des lavages longtemps répétés à l'eau distillée, en décantant et rejetant chaque fois l'eau de lavage après séparation. Finalement l'essence de térébenthine lavée, dont le volume n'a sensiblement pas varié, est additionnée de la moitié de son volume d'alcool à 95°. On obtient ainsi un liquide limpide, jaunâtre.

En procédant par comparaison avec cette liqueur térébenthinée ainsi activée et avec de l'essence de térébenthine, de même origine mais non activée, également additionnée de la moitié de son volume d'alcool à 95°, les auteurs ont constaté que la coloration bleue de la teinture de gayac (réaction de Van-Deen) obtenue avec des solutions sanguines très diluées, est manifestement plus rapide et plus intense avec l'essence de térébenthine activée. On saisit facilement cette différence d'action en agitant 10 cc. environ de dilution sanguine avec 10 à 12 gouttes de liqueur térébenthinée,

(1) Cette action due au pigment ferrugineux du sang pourrait être distinguée, sous le nom d'*action peroxylytique*, des actions peroxydasiques proprement dites. On pourrait par suite donner le nom d'*agents peroxylysants* aux corps tels que l'hématène, de manière à les distinguer des peroxydases vraies.

puis en ajoutant 6 à 8 gouttes de teinture de gayac récente et en mêlant par une nouvelle agitation.

Les auteurs ont constaté que l'agitation avec l'eau oxygénée rend active l'essence récente non aérée, mais cette action est incomparablement plus lente que celle observée avec l'essence ancienne aérée; elle ne se manifeste qu'après une très longue agitation prolongée durant plusieurs jours. La même observation a été faite avec du pinène récemment obtenu par distillation de l'essence de térébenthine.

MM. J. Ville et Mestrezat ont recherché, sur la salive parotidienne de l'homme recueillie par cathétérisme du canal de Sténon, la présence d'oxydases, de peroxydases ou de substances peroxylytiques (activantes des peroxydes).

Contrairement à l'opinion classique, basée sur des recherches effectuées sur de la *salive mixte* ou des salives sous-maxillaires et parotidiennes recueillies dans des conditions expérimentales défectueuses, les auteurs n'ont pas trouvé, sur la *salive pure* précitée, d'oxydases (par le gayac, la paraphénylènediamine et le naphtol en solution alcaline), ni de peroxydases ou de substances peroxylytiques (gayac et eau oxygénée, gayac et essence de térébenthine activée). Seul le réactif à la fluorescine réduite de Fleig leur a donné, chez deux sujets sur trois, une réaction extrêmement faible.

Il s'agit là toutefois d'une réaction si faible que, vu l'extrême sensibilité du réactif, on ne saurait en faire état, et la comparer surtout aux réactions marquées données par la salive mixte.

Les propriétés oxydasiques et peroxydasiques de la salive mixte ne peuvent, en conséquence, être considérées comme d'*origine glandulaire*, mais semblent, au contraire, devoir être rattachées aux éléments figurés (hématies, leucocytes, éléments épithéliaux, etc.) que renferme toujours ce liquide organique. Il s'agit, en un mot, d'oxydases, de peroxydases ou des substances peroxylytiques « *buccales* », mais non à proprement parler « *salivaires* ».

D'après M. Derrien, il semble résulter de la communication précédente qu'une revision des travaux sur les peroxydases s'impose, des fausses interprétations ayant pu être données jusqu'ici.

M. Tardouriech a poursuivi l'étude du mécanisme et des produits de la déshydratation de l'isopropylcyclohexanepinacone $C^6H^{10}.OH.COH=(CH^3)^2$. A côté des produits dont il a antérieurement établi la constitution (*C. R.*, t. 149, p. 604 et t. 150, p. 1606), on cons-

tate la formation d'une deuxième cétone pinacolique dérivée du cycloheptane et résultant de l'introduction du groupement CO dans le noyau cyclohexanique. La 2.2-diméthylcycloheptanone Eb. = 69° sous 18 mm. fournit une oxime F. 83°. Oxydée par le permanganate de potasse à la température ordinaire elle donne naissance à un acide cétonique $CO^2H-C^6H^{14}-CO-CO^2H$, insoluble dans l'eau, F. 68°, semicarbazone en paillettes F. 185° (avec décomposition).

L'acide, qui ne possède pas les réactions des acides β-cétoniques, paraît être l'acide α-oxy-β.β-diméthylpimélique.

Par oxydation nitrique à chaud, la même pinacoline donne un acide bibasique $C^7H^{14}(CO^2H)^2$, lequel, traité par la méthode de cyclisation de Blanc donne une cétone $C^8H^{16}O$ dont la semicarbazone fond à 193°. C'est vraisemblablement la 2.2-diméthylcyclohexanone.

MM. Massol et Faucon ont étudié l'absorption produite par quelques composés organiques de la série grasse dans la région ultra-violette du spectre ; ils communiquent leurs premières recherches sur les alcools saturés de cette série.

Hartley, dont les recherches spectrochimiques sont bien connues, et divers collaborateurs ont examiné quelques termes de cette série en 1879 et en 1881. D'après Hartley, les composés organiques appartenant à la série grasse absorbent progressivement les rayons ultra-violets et cela d'autant plus qu'ils contiennent un nombre plus élevé d'atomes de carbone.

A. Nous avons étudié les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique, hexylique normal, heptylique normal, octylique normal, éthalique et mélissique ; nos expériences confirment les résultats publiés par Hartley : examinés sous une épaisseur constante, la transparence diminue régulièrement à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente.

B. En examinant sous des épaisseurs croissantes, on constate que l'alcool méthylique a une transparence qui reste constante depuis 1 jusqu'à 70 millimètres.

La transparence des alcools éthylique et propylique normal diminue lentement et progressivement sous des épaisseurs de quelques centimètres, mais reste cependant assez grande.

Les autres alcools primaires normaux étudiés absorbent rapidement les radiations les plus réfrangibles sous des épaisseurs variant de 1 à 10 mm. puis la transparence ne diminue que très lentement.

C. En comparant les alcools butylique et amylique *tertiaires* avec les alcools butylique et amylique *primaires normaux*, nous avons constaté que les alcools tertiaires sont beaucoup plus transparents.

D. Enfin nous avons constaté que l'alcool butylique primaire non normal (*méthyl-2-propanol-3*) et les alcools amyliques primaires non normaux (*méthyl-2-butanol-1-actif*) et (*méthyl-2-butanol-4-inactif*) donnent une bande d'absorption dans l'ultra-violet, bande qui disparaît dès que l'épaisseur atteint un centimètre. Hartley avait conclu de ses nombreuses expériences, que les composés de la série grasse ne présentaient pas de bandes d'absorption.

MM. Oechsner de Coninck et A. Raynaud ont envoyé au secrétaire la communication suivante dont il est donné lecture.

Lorsqu'on chauffe progressivement du formiate de sodium pur et cristallisé $CHNaO^2 + H^2O$, on remarque qu'à 100°, l'eau de cristallisation commence à se dégager ; le sel entre ensuite en fusion aqueuse. Vers 155°, il se dégage une petite quantité de CO^2. Dans le flacon laveur, placé à la suite du ballon chauffé, se condense de l'eau, dont la réaction est acide, et qui réduit le nitrate d'argent. La production d'acide formique peut s'expliquer par la réaction suivante :

$$\begin{matrix} H.CO.ONa \\ H.CO.ONa \end{matrix} + O = CO^3Na^2 + CH^2O^2$$

Dans le résidu solide, nous avons pu caractériser le carbonate de sodium qui était mélangé avec de la soude libre. La production de cet alcali, ainsi que celle de l'acide formique, peut résulter de l'action de l'eau de cristallisation du sel sur le sel lui-même :

$$CHO.ONa + H.OH = NaOH + CHO.OH$$

Nous avons alors fait réagir un excès d'eau sur le formiate de sodium. Si l'on chauffe à une température voisine de l'ébullition une solution aqueuse de ce sel, et si, au bout de 20 minutes, on distille de manière à recueillir 3 à 4 cc. de liquide, le distillat, acide, réduit à chaud le nitrate d'argent. Le liquide resté dans la cornue, a une odeur empyreumatique désagréable, et sa réaction est alcaline.

Nous avons opéré, de même, avec des solutions de formiates de potassium, d'ammonium, de baryum, de calcium, de lithium, de

plomb et d'uranium ; le résultat a été le même ; toutefois, les formiates de potassium et de baryum sont plus résistants à l'action de l'eau chaude.

Nous avons étudié ensuite l'action des acides sulfhydrique, carbonique et sulfureux sur le formiate de sodium en solution aqueuse. L'acide formique est déplacé par ces trois composés, à la température ordinaire, ou à une température un peu supérieure.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 113. — Sur une réaction colorée de l'ammoniaque ; par M. Pierre THOMAS.

(28.6.1912)

J'ai entrepris il y a quelques années l'étude d'une réaction colorée de l'ammoniaque, qui consiste dans une coloration d'un bleu pur, se formant lorsqu'on additionne une solution même très étendue de ce corps, ou d'un sel ammoniacal, d'un excès de solution de phénol et d'une petite quantité d'un hypochlorite alcalin (eau de Javel).

Cette réaction a été signalée pour la première fois en 1859 par Berthelot (1), qui l'a comparée à celle que donne l'aniline dans les mêmes conditions, puis retrouvée par Cotton (2), quinze ans plus tard. Engel (3) a montré ensuite qu'elle est également donnée par le glycocolle.

Je me suis d'abord proposé d'appliquer cette réaction au dosage colorimétrique de l'ammoniaque ; sa sensibilité est, en effet, égale à celle du réactif de Nessler et sa spécificité me paraît plus grande si on opère avec quelques précautions. Le réactif de Nessler ne convient pas pour la recherche des petites quantités d'ammoniaque dans les liquides contenant des substances protéiques même en faible quantité, surtout si ces liquides sont un peu opalescents ou troubles ; il précipite avec la plupart des amines et un grand

(1) Berthelot, *Répertoire de chimie appliquée*, 1859, p. 284.

(2) Cotton, *Bull. Soc. chim.* (2), t. **21**, p. 8 ; 1874. — Voir aussi Lex, *D. ch. G.*, t. 3, p. 458.

(3) Engel, *Bull. Soc. chim.* (2), t. **23**, p. 435 ; 1875.

nombre d'autres corps. La réaction avec le phénol et l'hypochlorite a l'avantage de se produire dans un milieu très légèrement alcalin, et de ne posséder une très grande sensibilité qu'avec l'ammoniaque et quelques autres corps assez rares, la monométhylamine et le glycocolle. Si on opère dans un milieu convenablement dilué, on ne risque donc guère de voir intervenir des corps autres que l'ammoniaque dans la réaction.

Dosage colorimétrique de l'ammoniaque. — Voici le procédé que j'ai adopté. Dans une série de tubes à essai de même diamètre, on verse des quantités décroissantes d'une solution de chlorure d'ammonium à 1/10.000, soit 5 cc., $2^{cc},5$..... $0^{cc},1$, puis on amène le volume à 5 cc. avec de l'eau, on ajoute 1 cc. de solution de phénol à 4 0/0 et enfin 1 cc. d'extrait commercial d'eau de Javel, préalablement étendu au 1/10. On mélange et on voit se développer peu à peu la coloration bleue, qui est encore sensible dans le dernier tube contenant seulement 1/500.000 de chlorure d'ammonium. On opère de même avec le liquide à étudier et on compare la teinte obtenue à celles de la gamme colorimétrique. On peut aussi employer le colorimètre.

J'ai pu utiliser cette réaction au dosage de l'ammoniaque contenue dans l'eau, mais il ne m'a pas encore été possible de l'employer pour l'analyse des liquides de l'organisme.

Les résultats que j'ai obtenus sont évidemment encore très incomplets, aussi n'ai-je été amené à les communiquer qu'après avoir lu, il y a quelques jours, une analyse d'un mémoire de N. Tarugi et F. Lenci sur le même sujet (4). Je n'ai pu encore me procurer l'original de ce travail, mais je voudrais cependant présenter dès à présent quelques observations personnelles relatives aux résultats qu'il renferme.

D'après ces auteurs, on pourrait dire d'une manière générale que tous les corps contenant les restes NH= ou NH^2- donnent la coloration bleue quand on les traite avec le phénol et l'hypochlorite de Na ; ceci ne parait pas exact, et il convient d'être d'autant plus réservé à cet égard que beaucoup des corps étudiés ne sont pas d'une purification facile (les amines, par exemple) et peuvent souvent contenir des traces d'ammoniaque susceptibles de donner la réaction. Je signalerai brièvement les faits suivants, parmi ceux qui ont été l'objet de mes observations.

Acides aminés. — Parmi les acides aminés, seul le glycocolle donne la réaction avec intensité, en solution pas trop étendue ;

(4) N. Tarugi et F. Lenci, *Boll. Chim. Farm.*, t. 50, p. 907, 1911.

l'alanine et la leucine la donnent aussi, mais plus faiblement. Les dérivés phénylés et benzoylés du glycocolle et de l'alanine ne fournissent qu'une faible coloration verdâtre, ainsi que l'anhydride du glycocolle. Les acides aspartique et glutamique (à l'état de sels de Na) ne donnent qu'une faible teinte bleue, l'asparagine fournissant un bleu un peu plus intense. Encore faut-il opérer ici sur des solutions d'une concentration voisine de 1 0/0. Parmi les corps voisins étudiés, la sarcosine a donné un bleu très pâle, l'arginine un bleu verdâtre pâle, tandis que la créatine et la créatinine ont donné seulement du jaune clair, la tyrosine, l'histidine et le tryptophane du jaune passant ensuite au brun clair.

Amides et uréides. — Je n'ai pu opérer, en prenant des corps présentant des garanties suffisantes de pureté, qu'avec l'acétamide et l'urée. La première ne donne aucune coloration, tandis que l'urée se colore en vert pâle ; il en est de même d'un de ses proches parents, la guanidine. L'acide dialurique, l'alloxantine donnent du bleu pâle ; l'allantoïne, une teinte verdâtre ; l'acide parabanique, du jaune brun. Les corps puriques, malgré leur faible solubilité, donnent d'assez vives colorations, qui pourraient peut-être servir à leur identification : l'acide urique se colore en orange un peu rougeâtre, la guanine en marron foncé, la xanthine en vert olive.

J'ai également essayé la sulfo-urée, qui donne un trouble blanc, et la taurine, qui se colore, elle, en un bleu intense.

Amines de la série grasse. — Parmi ces corps, il n'est pas très facile de se prononcer avec certitude, à cause de la difficulté de se procurer des corps rigoureusement exempts d'ammoniaque ; il semble pourtant que la plupart des amines primaires donnent la réaction. La monométhylamine et la monoéthylamine la donnent avec une grande intensité, tandis que l'amylamine ne la donne que faiblement ; dans ce dernier cas, il est possible qu'il s'agisse d'une trace d'ammoniaque. Parmi les amines secondaires, le même doute s'applique à la diméthylamine, à cause de la faible réaction qu'elle présente ; quant à la diéthylamine, elle ne fournit aucune coloration. Les amines tertiaires ne réagissent pas non plus.

MM. Tarugi et Lenci ont étudié la formation de la quinone-chlorimide et de certains de ses dérivés, et ils paraissent vouloir expliquer les réactions colorées des divers corps examinés par la production de ces dérivés, qui donnent facilement des combinaisons colorées en bleu en présence des alcalis. Je ne discuterai pas pour le moment le mécanisme de la réaction, mais il me paraît intéressant de rappeler que divers oxydants semblent agir de la

même manière que l'hypochlorite; il suffit d'ailleurs de laisser en contact du phénol et de l'ammoniaque, sans autre addition, pour voir se développer après quelque temps une coloration bleu foncé.

N° 114. — Sur l'anhydride uranique et ses hydrates; par M. Paul LEBEAU.

(29.6.1912.)

Dans une précédente communication (1), nous avons montré que le nitrate uranique, chauffé à des températures comprises entre 180° et 200°, fournissait comme résidu insoluble dans l'eau, un mélange d'anhydride et d'acide uraniques. Or, en 1845, Jacquelain, ainsi que le mentionne Péligot (2), prépare l'anhydride uranique pur en maintenant à 250° du nitrate uranique, jusqu'à ce que les vapeurs acides cessent de se dégager. Nous n'avons pu obtenir par ce procédé un composé exempt de produits nitrés. Même après une chauffe d'une durée de deux heures à 350°, la matière renferme encore de l'azote et de l'eau et sa composition diffère sensiblement de celle de l'anhydride UO^3 :

		Calculé pour UO^3.
U^3O^8 0/0.....	97.60	98.13

Il est intéressant de rapprocher de cette constatation, une observation déjà ancienne d'Arfwedson (3) qui paraît avoir été oubliée depuis, que la décomposition du nitrate ne cesse point avant que toute la masse ne soit convertie en protoxyde (oxyde vert U^3O^8). Ce fait est cependant rigoureusement exact et nous avons pu déceler de l'acide nitrique, dans un anhydride mélangé d'oxyde vert et préparé à 580°.

D'autre part, contrairement aux indications d'Ebelmen (4), d'après lesquelles on peut obtenir l'anhydride uranique pur, par déshydratation de l'acide uranique à 300°, Malaguti (5) n'a pu éliminer à 400° que le tiers de l'eau et a en outre remarqué, que par l'action d'une température plus élevée, il y avait perte d'oxygène, sans pour cela que le départ de l'eau soit complet. Il est certain qu'il faut ici tenir compte de la durée de la chauffe, car à 300°, la tension de déshydratation de l'acide est déjà notable. Après une

(1) P. Lebeau, *C. R.*, t. **154**, p. 1612; 1912.
(2) Péligot, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. **12**, p. 562; 1844.
(3) Arfwedson, *Ann. Chim. Phys.*, 2e série, t. **29**, p. 160; 1825.
(4) Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. **5**, p. 198; 1842.
(5) Malaguti, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. **9**, p. 465; 1845.

demi-heure de chauffe la perte en eau correspond à 5,1 0/0 de la quantite totale. A 400° pendant le même temps et pour une même masse, elle est de 49,8 0/0 et à 500° de 93,8 0/0.

Dans la préparation de l'anhydride uranique, en partant du nitrate ou de l'hydrate, il est donc nécessaire de faire intervenir une température suffisamment élevée pour enlever les dernières traces d'eau et d'acide nitrique. On ne peut éviter, pour atteindre complètement ce but, la formation d'une petite quantité d'oxyde vert. Nous avons réussi à obtenir un produit pur en maintenant pendant deux heures à 500° dans un courant d'oxygène, soit l'acide uranique, soit le mélange d'anhydride et d'acide provenant de la décomposition du nitrate à plus basse température. L'analyse a donné des résultats très satisfaisants :

	I.	II.	Calculé pour UO^3.
U^3O^8 0/0.....	97.98	98.08	98.13

L'anhydride pur ainsi préparé possède une couleur jaune moins foncée et moins orangée que l'anhydride contenant encore des traces d'eau et d'azote. Il est facilement soluble dans les acides minéraux.

L'anhydride uranique possède la propriété de s'hydrater directement au contact de l'eau. Nous avions tout d'abord pensé que cette facilité d'hydratation pouvait être déterminée par la présence des composés nitrés existant toujours dans l'anhydride préparé par les procédés ordinaires, et c'est pour élucider cette question que nous nous étions proposé de trouver un mode de préparation plus satisfaisant. L'anhydride pur se comporte de la même façon. Après 24 heures de contact avec l'eau, l'hydratation est complète à la température ordinaire. A 100° le même résultat est atteint après une heure. Nous avons ainsi un procédé rapide de préparation de l'acide uranique. Les analyses ci-dessous correspondent : la première à l'acide résultant de l'action de l'eau pendant 24 heures à froid et la seconde à celui produit après une heure d'ébullition.

	I.	II.	Calculé. pour $UO^2(OH)^2$.
U^3O^8 0/0.....	92.36	92.77	92.33

Cette propriété de l'anhydride uranique, qui n'est signalée à notre connaissance dans aucun mémoire, explique pourquoi un certain nombre d'auteurs ont admis que la décomposition du nitrate uranique par la chaleur fournissait exclusivement de l'acide *uranique*, la reprise par l'eau et les lavages nécessaires à l'élimi-

nation des produits nitrés conduisant fatalement à la préparation de ce composé.

L'acide uranique pur se dissout facilement à chaud dans les solutions concentrées de nitrate uranique. Dans une solution saturée à 100° contenant 75 gr. de ce dernier sel, nous avons pu dissoudre 10 gr. d'acide $UO^2(OH)^2$. En évaporant le liquide limpide ainsi obtenu jusqu'à complète dessiccation à 100°, il reste un magma cristallin qui, repris par l'éther anhydre, abandonne une poudre dense formée de lamelles rhombiques possédant la composition de l'acide uranique :

	I.	II.	Calculé. pour $UO^2(OH)^2$.
U^3O^8 0/0.....	92.17	92.24	92.33

Si la solution précédente est évaporée dans le vide sulfurique à la température du laboratoire, le résidu cristallisé bien desséché repris par l'éther, cède tout d'abord une partie très soluble qui est constituée par l'excès de nitrate, puis on observe une sorte de dissociation sous l'influence de nouvelles additions d'éther (1), d'une matière cristallisée avec production de nitrate soluble et d'une poudre insoluble d'un jaune beaucoup plus clair. La composition de ce dernier corps est celle de l'hydrate d'acide uranique $UO^2(OH)^2H^2O$:

	I.	II.	Calculé pour $UO^2(OH)^2H^2O$.
U^3O^8 0/0.....	87.10	87.22	87.18

C'est là un nouveau mode de préparation de cet hydrate qui a été obtenu par Ebelmen par l'oxydation lente de l'hydrate violet d'uranium résultant de la décomposition des solutions aqueuses d'oxalate uranique sous l'influence de la lumière solaire. D'après Œchsner de Coninck (2) il se produirait aussi lorsqu'on fait réagir l'eau oxygénée tiède sur l'oxyde uraneux UO^2. On sait que cet hydrate perd une molécule d'eau à 100°. Nous avons constaté que cette déshydratation s'effectue même au sein de l'eau bouillante en

(1) Nous avons pensé que cette dissociation n'était pas due en réalité, à l'éther, mais plus vraisemblablement à de l'eau libérée lors du traitement de la masse totale par l'éther. Nous avons montré en effet que les nitrates uraniques à 6 ou 3 molécules d'eau donnent avec l'éther une combinaison ne contenant plus que 2 molécules d'eau, avec départ de l'excès d'eau. Dans notre préparation ce excès d'eau intervient pour dissocier une combinaison d'acide et de nitrate uranique que nous avons pu isoler en traitant par l'éther anhydre un produit parfaitement desséché dans le vide sur l'anhydride phosphorique. Nous poursuivons l'étude de ce composé.

(2) Œchsner de Coninck, *C. R.*, t. **153**, p. 63; 1911.

donnant l'acide uranique de couleur jaune plus foncée. (U^3O^8 0,0 92,19).

On peut dégager de l'ensemble de ces faits les conclusions suivantes :

L'anhydride uranique préparé par les méthodes habituelles retient toujours de l'eau et de l'azote. Pour l'obtenir pur, il est nécessaire de le chauffer assez longtemps à 500° dans un courant d'oxygène. Ce corps possède la propriété de se transformer directement au contact de l'eau pour donner l'acide uranique $UO^2(OH)^2$.

La solution concentrée de nitrate uranique dissout notablement l'acide uranique. Par l'évaporation à 100° elle donne un résidu qui, épuisé par l'éther, est de l'acide uranique cristallisé. Si l'évaporation est faite dans le vide sulfurique à la température ordinaire, la reprise par l'éther fournit l'hydrate d'acide uranique $UO^2(OH)^2$ H^2O. Le fait que ce dernier composé se transforme au sein de l'eau bouillante en acide uranique précise les conditions de stabilité relative de l'acide uranique et de son hydrate.

N° 115. — Sur la densité de l'oxyde uraneux et sa solubilité dans l'acide azotique et dans l'eau régale, par **M. A. RAYNAUD.**

(21.6.1912)

Les auteurs attribuent à l'oxyde uraneux des densités assez différentes : alors que Klaproth donne pour UO^2 $d = 6.4$ et Richter, $d = 6.9$, d'autres ont trouvé $d = 10.15$.

De telles divergences ne peuvent sans doute être attribuées qu'à une polymérisation plus ou moins grande de la substance, à moins que l'on n'ait eu affaire à des mélanges. Aussi m'a-t-il paru intéressant de reprendre la détermination de cette densité.

J'ai préparé l'oxyde uraneux par réduction dans un courant d'hydrogène de l'oxalate d'uranyle purifié par plusieurs cristallisations. Ce sel se décompose assez brusquement vers 300-320°. Pour éviter une polymérisation possible, j'ai évité de dépasser cette température; puis j'ai laissé refroidir l'oxyde dans l'hydrogène.

Dans ces conditions, on obtient UO^2 absolument pur, ainsi que l'analyse l'a confirmé; il se présente sous la forme d'une poudre noirâtre à reflets bruns.

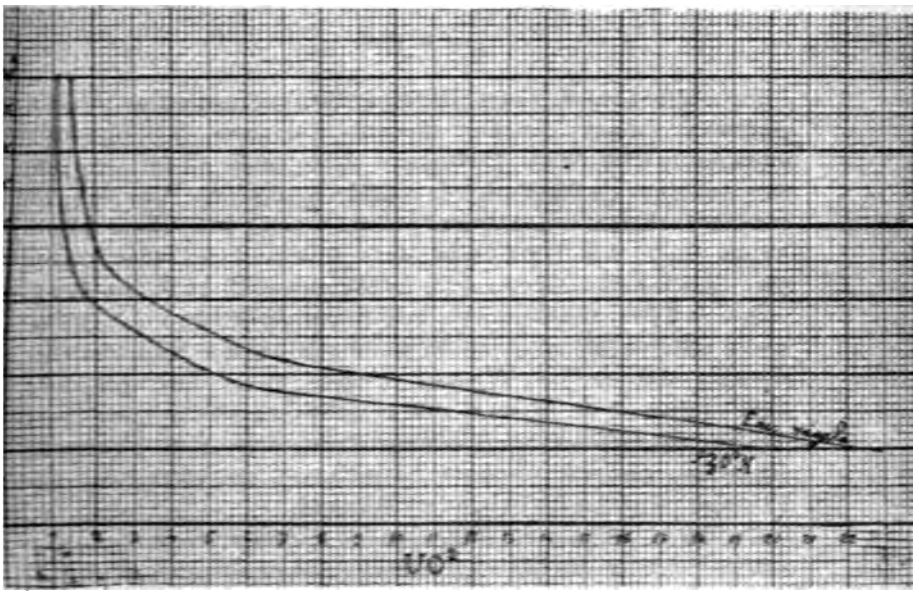
La densité de cette poudre a été prise par la méthode du flacon après avoir à plusieurs reprises chassé les bulles d'air retenues

mécaniquement par ébullition dans le vide : il faut laisser plusieurs jours sous cloche pour arriver à obtenir des nombres concordants.

La densité de l'oxyde uraneux amorphe préparé dans ces conditions est :

$$d = 8,2$$

C'est ce même oxyde uraneux qui m'a servi ensuite pour quelques déterminations de solubilités. Ainsi que je l'ai montré (*C. R.* de l'Ac. des Sciences, t. **153**, p. 1480), cet oxyde uraneux, obtenu par la calcination à l'abri de l'air de l'oxalate d'uranyle ou par la réduction de ce sel organique dans l'hydrogène, est très peu soluble dans les acides forts et concentrés, tandis qu'il se dissout avec facilité dans l'acide azotique et dans l'eau régale.



Je me suis proposé d'étudier cette action de l'acide azotique et de l'eau régale en opérant à différentes températures. Ces températures ont été maintenues constantes pendant tout le temps de l'expérience en plongeant le tube à réaction dans un récipient avec de l'eau à différents degrés.

L'acide azotique employé était l'acide pur à 36° Beaumé. L'eau régale était composée de 1 partie de cet acide pour 2 parties d'acide chlorhydrique. J'allais varier la température de 0° [illegible]

et j'ai déterminé de 10 en 10 degrés la quantité d'acide exigée pour la dissolution d'une même quantité de UO^2.

Les résultats obtenus permettent de dresser les deux courbes ci-contre, en portant en ordonnées les températures et en abcisses la quantité de dissolvant (parties en poids) employée pour 1 partie de UO^2.

L'examen de ces courbes, sensiblement parallèles entre elles, montre que l'oxyde uraneux est moins soluble dans l'eau régale que dans NO^3H seul. Dans les deux cas, la solubilité augmente lentement et régulièrement de O à 20°; elle va en s'accentuant à partir de cette température, et elle augmente peu de 50 à 100°.

N° 116. — Sur la décomposition de la diphénylnitrosamine par la chaleur ; par MM. MARQUEYROL et FLORENTIN.

(2.86.1912)

Il y a trois ans, au cours de recherches sur la stabilisation des poudres B, nous avons dû étudier comment se comporte la diphénylnitrosamine C^6H^5-N(NO)-C^6H^5 quand on la chauffe à l'abri de l'air, soit sèche, soit en dissolution dans différents liquides. Pour des raisons particulières, nous n'avions pas cru devoir publier les résultats de nos recherches. Il y a un an, dans un travail très remarquable paru dans les *Annales de Liebig* (t. **381**, cahier 2, du 24 mai 1911, p. 200. « Tétraphénylhydrazin und hexaphenyläthan ») (1), Wieland a traité le même sujet. Nous ne pouvons que confirmer les résultats obtenus par Wieland, c'est-à-dire la décomposition, sous l'action de la chaleur, des nitrosamines aromatiques avec dégagement de NO en quantité presque théorique. Nous donnerons cependant quelques résultats d'expériences qui complètent sur quelques points les indications de Wieland.

Ce savant indique, en effet, que les nitrosamines se décomposent aux environs de 130° et il a effectué ses expériences en chauffant la diphénylnitrosamine dans le xylène bouillant ou bien sans dissolvant, au bain d'alliage, jusqu'à 200°.

En réalité, cette décomposition s'effectue à une température beaucoup plus basse soit dans le benzène bouillant, dans un courant de CO^2, soit en opérant sur le produit sec et dans le vide à 75°, 60° et même 40°. Nous avons isolé parmi les produits de la réaction dans la benzine et parmi ceux de la décomposition de la

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, Supplément au n° 23 du 5 décembre 1911, p. 1967.

matière sèche à 115°, de la diphenylamine et de la diphénylidihydrophénazine ; cette dernière a été caractérisée par son point de fusion et sa composition centésimale.

La décomposition est considérablement ralentie quand, chauffant la diphénylnitrosamine dans le vide, on ne prend pas soin d'évacuer au fur et à mesure le NO formé. C'est ainsi qu'en opérant dans des tubes dans lesquels on avait fait le vide et qui étaient munis de manomètres à mercure, les tensions du bioxyde d'azote formé croissent d'abord assez rapidement, puis beaucoup plus lentement. Voici quelques résultats :

Durées de chauffages.	75°.	60°.	40°.
5 jours.....	20 mm. d'Hg	14 mm. d'Hg	3 mm. d'Hg
1 mois.....	41 —	17 —	3 —
3 mois.....	81 —	21 —	5 —
6 mois.....	92 —	23 —	8 —
20 mois.....	125 —	28 —	41 —

Cette décomposition de la diphénylnitrosamine fournit un procédé de préparation très commode du bioxyde d'azote. Il suffit de chauffer la diphénylnitrosamine au bain d'huile, vers 180-190°, pour avoir un dégagement rapide de NO très pur 0,2 à 0,3 0/0 seulement non absorbable par SO^4Fe et sec.

N° 117. — Analyse immédiate des lipoïdes complexes par alcoolyse, par MM. FOURNEAU et PIETTRE.

25.6.1912

L'analyse immédiate des lipoïdes complexes est une opération longue, délicate et peu précise [1]. Il faut faire intervenir des solvants variés et chacun d'eux entraîne, à côté du principe auquel il est destiné, une certaine proportion des principes voisins. En outre, il est rare que le traitement qu'on fait subir aux lipoïdes, pour en déterminer un élément particulier, n'altère pas les autres.

Voulant étudier la localisation des phosphatides et de la cholestérine dans les organes et les variations apportées par certaines maladies ou diathèses dans les proportions respectives de ces substances, nous avons cherché une méthode simple, rapide, et à peu près quantitative pour doser, dans les extraits graisseux : la lécithine, la cholestérine, les graisses neutres et les alcaloïdes.

1 M. Cousin (*J. de pharmacie et de chimie*, 1903) a, pour ainsi dire donné le modèle du genre.

Nous avons constaté que la méthode existait : c'est celle à laquelle M. Huller a donné le nom d'*alcoolyse* et dont il a fait un emploi si judicieux pour la séparation des acides gras et des graisses neutres. A notre connaissance, jamais l'alcoolyse n'avait été appliquée aux lipoïdes complexes (1).

Nous avons commencé notre étude par la lécithine.

Alcoolyse de la lécithine.

La lécithine qui nous a servi provenait des Etablissements Poulenc et était préparée depuis deux jours. Elle se présentait sous la forme d'une masse solide et spongieuse. Le dosage de phosphore et celui de l'azote donnaient des chiffres théoriques pour une lécithine oléostéarique.

Le phosphore a été dosé à l'état de phosphomolybdate, suivant la méthode indiquée dans le traité de Treadwell, après destruction de la matière organique par l'acide sulfurique, l'acide nitrique et le bisulfate de potasse. Nous avons trouvé 1,76 0/0 d'azote. (Calculé 1,74) et 3,86 de phosphore. (Calculé 3,86.)

On sature d'acide chlorhydrique gazeux à la température de 0° une solution de 50 gr. de lécithine dans 100 gr. d'alcool méthylique, puis on chauffe le mélange pendant 1 heure au bain-marie vers 50° jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique en excès ait disparu. Le liquide se sépare en deux couches : la supérieure contient les éthers des acides gras formant la lécithine, l'inférieure renferme l'acide glycérophosphorique et le chlorhydrate de choline. On décante soigneusement la couche surnageante, on la lave avec un peu d'eau que l'on joint à la solution aqueuse acide et on extrait cette dernière avec de l'éther qui lui enlève les dernières traces de corps gras. L'extrait éthéré est mélangé aux éthers séparés antérieurement et séché sur du sulfate de soude, puis sur du carbonate de soude sec. Enfin, on évapore l'éther et on distille le résidu dans le vide.

(1) Nous avions déjà remis notre note corrigée quand, par grand hasard, est venu sous nos yeux un travail de Thierfelder et Werner (*Zeitschrift für phys. Chemie*, 1905, n° 44, p. 336), sur l'analyse immédiate de la cérébrone et son dédoublement par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique. La littérature concernant les lipoïdes est énorme et éparse ; d'autre part, dans sa monographie des lipoïdes *Chemie der Lipoïde*, Ivar Bang ne décrit pas ce travail de Thierfelder et nous étions parfaitement convaincus que l'alcoolyse n'avait pas été appliquée aux lipoïdes complexes. Nous laisserons donc de côté les phosphatides du cerveau et nous nous occuperons spécialement des *œufs*, des capsules surrénales et des graisses du cœur.

Le thermomètre monte rapidement à 200°, la pression étant de 18 mm.; la température se fixe entre 200° et 203° pendant un certain temps et 18 gr. d'un liquide clair, cristallisant en partie vers 12°, passe entre ces limites. Puis la température monte à 210° et on recueille encore 13 gr. de liquide entre 207° et 210°. Enfin, 3,5 passent, sans point fixe, de 210° à 230° et 2,5 de résidu restent dans le ballon. Le total des éthers s'élève donc à 36 gr.

Les eaux acides contenant l'acide glycérophosphorique et le chlorhydrate de choline sont évaporées à basse température, dans le vide, pour chasser la majeure partie de l'acide chlorhydrique. Le résidu est repris par 500 gr. d'eau et 10 gr. de noir animal. La solution, presque incolore, est additionnée de carbonate de chaux tant qu'il s'en dissout, puis de lait de chaux jusqu'à réaction très légèrement alcaline; enfin de quelques gouttes d'acide clorhydrique étendu pour revenir à une très légère acidité à la phtaléine. On évapore la liqueur filtrée à une température ne dépassant pas 55°. Le résidu est repris par de l'alcool absolu qui dissout le chlorhydrate de choline et le chlorure de calcium et laisse le glycérophosphate de chaux sans en prendre une trace. Ce dernier sel pèse, après dessiccation, 12 gr. La solution alcoolique est évaporée, le résidu est repris par l'eau et, à la solution aqueuse, on ajoute du carbonate de soude en quantité juste nécessaire pour précipiter la chaux. On filtre, on évapore et on reprend le résidu par de l'alcool absolu qui ne dissout que le chlorhydrate de choline et l'abandonne, par évaporation, sous forme d'une masse cristalline légèrement colorée en jaune pesant 7 gr.

En somme 100 gr. de lécithine pure donnent :

68 d'éthers méthyliques;

24 de glycérophosphate de chaux;

14 de chlorhydrate de choline.

Nous faisons quelques réserves pour ce dernier corps. Nous pouvons, certes, affirmer que la majeure partie du chlorhydrate que nous obtenons est bien du chlorhydrate de choline, mais nous ne sommes par sûrs qu'une autre base ne se trouve pas dans les résidus de cristallisation. Nous nous proposons, en alcoolysant 1 kilo de lécithine, de décider si la choline se trouve seule dans ce phosphatide.

Théoriquement, 100 gr. de lécithine doivent donner par alcoolyse méthylique :

76 gr. de mélanges d'éthers stéarooléiques;

17 gr. de chlorhydrate de choline;

26 gr. de glycérophosphate de chaux.

Dans une autre opération, en partant de 47 gr. de lécithine, nous avons obtenu 33 gr. d'éthers méthyliques et 7 gr. de chlorhydrate de choline. Nous n'avions pas, cette fois, cherché à isoler l'acide glycérophosphorique, mais seulement à avoir un rendement quantitatif en chlorhydrate de choline. Pour cela, nous avons simplement neutralisé la liqueur acide par la soude (à la phtaléine), suivant un procédé dû à M. Cousin, évaporé dans le vide la liqueur décolorée, repris le résidu par l'alcool absolu qui ne dissout que le chlorhydrate de choline.

Si, maintenant, nous examinons les différents produits de dédoublement de la lécithine, nous constatons qu'en redistillant les éthers, nous séparons deux fractions principales. Les 3/4 du mélange d'éthers bouillent entre 205° et 210° avec un point fixe vers 205° sous 20 mm.; un quart environ passe à 217°; une très petite partie bout au dessus de 217°.

L'indice d'iode des diverses portions a donné les résultats suivants :

Portion 205-207; indice d'iode 42,49;

Portion 215-217: indice d'iode 79,41.

L'indice d'iode du stéarate de méthyle, pris dans les mêmes conditions est nul, celui de l'oléate de méthyle est de 89.

Ainsi donc, si on considère le mélange d'éthers comme formé de stéarate et d'oléate de méthyle, le produit passant à 205-207 contient, à peu près, parties égales des deux éthers. La portion 217 est presque entièrement formée d'oléate de méthyle contenant un peu de stéarate et peut-être de linoléate d'éthyle. Quand nous aurons traité un kilo de lécithine, nous pourrons faire des fractionnements très soigneux et isoler, probablement, des portions contenant l'éther de l'acide linoléique, cet acide ayant été signalé par Cousin. Dans tous les cas, nous n'avons pas observé une fraction correspondant à l'acide palmitique dont l'éther devrait bouillir vers 190° sous 20 mm.

Le glycérophosphate de chaux peut être séparé en deux fractions dont l'une, très peu soluble dans l'eau, est cristallisée et anhydre. Nous rappelons que Willstaetter a pu isoler de la lécithine fraîche un acide glycérophosphorique dont les sels sont actifs sur la lumière polarisée. Soit que, dans notre lécithine, l'acide glycérophosphorique fut racémisé avant ou pendant l'alcoolyse, nous n'avons pas observé de pouvoir rotatoire. M. Cousin, auquel on doit un des meilleurs travaux sur la lécithine, a préparé également un glycérophosphate de chaux inactif, cristallisé, *anhydre*. Le fait que, dans un mélange de glycérophosphates racé-

miques, on peut isoler deux sels différents, tendrait à prouver, s'il se confirme, qu'il y a des lécithines provenant de l'acide glycérophosphorique α et des lécithines provenant de l'acide β. C'est encore là un point à élucider (1).

Ayant pu nous convaincre que l'alcoolyse de la lécithine donnait des chiffres voisins de la théorie, nous avons pensé que nous pourrions appliquer notre méthode aux extraits éthéroalcooliques des organes contenant l'ensemble des lipoïdes et des phosphatides, la cholestérine et peut-être aussi des principes actifs basiques.

Si nous prenons l'exemple de l'extrait total des jaunes d'œuf, nous avons à traiter un mélange de cholestérine, de lécithine et de graisses. Il s'agit, non pas tant d'isoler ces divers éléments que d'en établir les proportions. Nous avons observé ce fait très important que, dans l'alcoolyse méthylique des lipoïdes contenant de la cholestérine, cette dernière se séparait à l'état cristallisé après l'alcoolyse et dans un état de pureté remarquable. C'est certainement le meilleur procédé connu jusqu'ici pour isoler cette substance.

Traitement de l'extrait de jaunes d'œufs.

200 gr. de jaunes d'œuf desséchés dans le vide ont été extraits au Soxhlet par l'acétone bouillante, puis par l'alcool méthylique, enfin par l'éther de pétrole. Toutes les matières grasses ont été ainsi enlevées. Les extraits réunis sont alcoolysés par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique. Nous avons trouvé 39 gr. d'éthers passant vers 215°-217° sous 34 mm; 43 gr. passant vers 224°-226°; le résidu pesait 10 gr. Soit 92 gr. en tout. Le poids de la cholestérine était 3gr,90, celui du glycérophosphate sec 10 gr. Dans le cas de l'huile d'œuf, la solution alcoolique finale, qui doit renfermer le chlorhydrate de choline, contient aussi de la glycérine. Nous n'avons pas encore trouvé une méthode quantitative pour séparer ces deux substances. Il nous avait semblé que le chlorure de mercure, qui donne avec le chlorhydrate de choline en solution alcoolique une combinaison en contenant 7,70 0 (Brieger), nous conduirait au résultat cherché, mais nous n'avons pu isoler du mélange glycériné que 4 gr. de chlorhydrate de choline à l'état

(1) Nous devons faire remarquer que cette note est une note préliminaire dont nous avons un peu hâté la publication: les lipoïdes étant très étudiés en ce moment et, d'autre part, l'existence même de la lécithine ayant été remise en question.

de sel de mercure, alors que, certainement, d'après le poids de glycérophosphate, il y en a davantage.

En résumé, 200 gr. de jaunes d'œufs desséchés contiennent 3,50 de cholestérine, 38 gr. de lécithine et 60 gr. de graisses neutres.

Nous avons commencé des recherches sur les capsules surrénales et l'huile de peaux de mouton, mais elles ne sont pas terminées. Nous pouvons dire cependant que, dans les capsules séchées nous avons isolé, d'emblée, par simple alcoolyse de l'extrait éthéroalcoolique, 3 gr. 0/0 de cholestérine et une quantité de glycérophosphate de chaux correspondant à environ 6 0/0 de lécithine calculée sur les capsules sèches. Nous publierons nos résultats détaillés dans un prochain mémoire.

Enfin, nous devons ajouter que l'alcoolyse se fait très facilement en présence de faibles quantités d'acide sulfurique et comme il est très aisé de séparer cet acide, une fois la réaction terminée, on a des liqueurs ne contenant absolument aucun élément étranger.

Institut Pasteur, Laboratoire de chimie thérapeutique.

BIBLIOGRAPHIE

L'Industrie des matières colorantes organiques, par **André WAHL**, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy. Paris, Octave Doin et fils, éditeurs, 1912.

Cet ouvrage fait partie de l'Encyclopédie scientifique publiée sous la direction du Dr Toulouse, et plus particulièrement de la sous-section des Industries chimiques. La série de petits traités parus et devant paraître sous cette rubrique, a pour but de faire connaître d'une manière succincte, mais pourtant suffisamment explicite, l'état des diverses industries chimiques à l'époque actuelle. Aucune industrie n'est peut-être dans une phase de développement aussi rapide que celle des produits chimiques. Les procédés chimiques d'il y a vingt ans ou même d'il y a dix ans sont parfois déjà dépassés ou même complètement remplacés par d'autres.

Il importe donc que pour l'exposition de l'état actuel d'indus-

tries de ce genre on puisse trouver des spécialistes, ayant non seulement des connaissances théoriques, mais familiarisés avec la pratique et restés toujours en contact avec elle. Sous ce rapport, le choix qu'a fait l'éditeur en M. le professeur Wahl a été des plus heureux. Ce savant, qui a passé par l'industrie, a fait non seulement des travaux remarquables dans le domaine des matières colorantes artificielles, mais il s'est constamment tenu au courant des travaux, des brevets et des découvertes nouvelles. Aussi le petit livre qui vient de paraître peut être considéré comme un modèle du genre. En environ 400 pages, il contient un résumé bref, mais suffisant de l'industrie des colorants artificiels et de leurs matières premières, tenu à jour jusqu'au moment présent. La partie matières premières comprend 23, celle des matières colorantes 282 pages. Une bibliographie et un index très soignés terminent l'ouvrage.

Ce n'est qu'à propos de la partie historique que j'aurais à formuler une petite observation. A la page 4, l'auteur donne un tableau renfermant des renseignements statistiques sur les fabriques de matières colorantes allemandes. Ces données datent d'une douzaine d'années; depuis, l'importance de ces usines n'a fait qu'augmenter; ainsi la Badische, Bayer et Hoechst, qui sont citées comme occupant 148, 145 et 120 chimistes, en ont maintenant environ 290 les deux premières et 300 la dernière.

On voit quel immense débouché pour les chimistes fournissent les industries des matières colorantes, auxquelles sont réunies, d'ailleurs, en général, celles des produits pharmaceutiques synthétiques, et souvent celles des articles photographiques et des parfums. E. NOELTING.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur les observations du mouvement brownien dans les gaz à basse pression : de BROGLIE (*C. R.*, t. **154**, p. 112; 1.1912). — De façon assez grossièrement approximative, l'indépendance du mouvement brownien et de la pression paraît se vérifier dans d'assez larges limites (pression variant de 76 à 1), mais, à partir d'une certaine pression (quelques millimètres de Hg) l'agitation tend à s'accentuer. M. SOMMELET.

L'affinité et la valence ; J. BŒSEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **31**, p. 76-79 ; 3.1912). — L'affinité entre les atomes déjà invoquée par l'auteur (*Bull.* (4), t. **9**, p. 161) pour interpréter certaines réactions catalytiques peut offrir une représentation satisfaisante de la valence des atomes en même temps qu'une image de la configuration des molécules. Il suffit pour cela d'admettre que l'influence d'un des atomes est prépondérante et que cet atome peut supprimer ou diminuer l'affinité entre plusieurs atomes plus « faibles » en les forçant en même temps à se grouper autour de lui. P. CARRÉ.

Etudes sur la configuration des systémes annulaires. La tension annulaire ; J. BŒSEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **31**, p. 80-85 ; 3.1912). — L'auteur interprète la formation et la stabilité plus ou moins grande des noyaux cycliques conformément à la conception précédente (voir ci-dessus). P. CARRÉ.

Sur une relation simple entre le coefficient de dilatation des liquides et la température; M. OSWALD (*C. R.*, t. **154**, p. 61 ; 1.1912).

Sur les équilibres chimiques en solution; DUBRISAY (*C.R.*, t. **154**, p. 431 ; 2.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**. p. 316).

Sur la force élastique des vapeurs saturantes; F. OLLIVE (*C. R.*, t. **154**, p. 188 ; 1.1912).

Sur la condensation de la vapeur d'eau par détente dans une atmosphère de gaz carbonique ; E. BESSON (*C. R.*, t. **154**. p. 342; 2.1912).

Sur une loi générale de la dissolution; E. BAUD (*C. R.*, t. **154**, p. 198 ; 1.1912).

Sur une loi générale de la dissolution ; E. BAUD (*C. R.*, t. **154**, p. 351 ; 2.1912). — L'auteur a déjà établi (*Bull.* (4), t. **9**, p. 845) que la température de congélation d'un mélange binaire de corps normaux ou non normaux est donnée par l'équation : $T_2 = T_1 \frac{1 - \frac{q}{Q}}{1 + K \operatorname{Log} x}$ en fonction de la température absolue de fusion T_1 du corps qui cristallise, de sa chaleur mol. de *fusion* Q, de la chaleur de dilution q et de la conc. moléculaire x.

On suppose Q et q constants, sans quoi il faut introduire des termes correctifs contenant les chaleurs spécifiques dans les états solides et liquides du corps qui cristallise, ainsi que les chaleurs spécifiques de la solution et des constituants. L'auteur a vérifié l'équation précédente pour des mélanges de l'ac. acétique, substance anormale, avec C^6H^6 et $BrCH^2.CH^2.Br$; il a trouvé pour T_2 accord des valeurs calculées avec les valeurs observées.

M. SOMMELET.

La théorie des dissolutions vis-à-vis de l'expérience (cas du peroxyde de l'azote) ; A. COLSON (*C. R.*, t. **154**, p. 276 ; 1.1912). — D'après l'auteur, le dédoublement en ions d'un sel dissous tel que $MgCl^2$ est en opposition avec l'effet thermique observé, car, même en négligeant le travail considérable que nécessite d'après V. Meyer, le dédoublement d'une mol Cl^2 en atomes non électrisés, la seule phase $MgCl^2 = Mg + Cl^2$ absorberait 151,200 cal. L'auteur reproche au raisonnement de M. Langevin (*Société de Chimie Physique*) d'être basé sur une assimilation de la particule dissoute à la molécule. Pour satisfaire à la transf. d'un corps en molécules sous la seule action dissolvante d'un liquide, il faudrait que le solvant fournît de la chaleur latente et par conséquent, se refroidit ; au contraire, la dissolution des liquides organiques dans l'eau détermine un échauffement. — La formule des équilibres homogènes Σm log. C = const., établie sur des gaz, ne s'applique plus au même système de corps en équilibre à l'état dissous, à la même T ; l'auteur prend comme exemple le peroxyde de N. qui, gazeux ou dissous, donne lieu à l'équilibre $N^2O^4 = 2NO^2$ et conclut des mesures faites par M. Candall pour des sol. chloroformiques que la valeur de l'expression Σm log. C n'est pas constante.

M. SOMMELET.

Procédés d'observations touchant la dissociation du peroxyde d'azote ; A. COLSON (*C. R.*, t. **154**, p. 428 ; 2.1912). Voir mémoire précédent. — L'auteur a montré que la condition d'équilibre $\Sigma m \log. C = k$ ne se vérifie pas sur les sol. chloroformiques de peroxyde de N, mais se vérifie pour le même corps à l'état gazeux. L'auteur confirme ce dernier point en reprenant la détermination expérimentale des pressions partielles p_1 relative à N^2O^4 et p_2 relative à NO^2 dont l'équilibre, à T const., répond à la condition $\log \frac{p_2^2}{p_1} = k$ ou $\frac{p_2^2}{p} = k$. A T = 10°, K a varié de 273.4 à 287.6 et à T = 31°,7, la constante a varié de 147 à 156. — L'au-

teur termine par de nouvelles considérations sur la différence qui existe entre la mol. vraie et la mol. dissoute ou *dissolécule*.

M. SOMMELET.

Sur le passage de l'hydrogène à travers le tissu caoutchouté des aéronats; **G. AUSTERWEIL** (*C. R.*, t. **154**, p. 196; 1.1912). — Le caoutchouc, employé comme agent imperméabilisant des enveloppes d'aérostats, adsorbe l'hydrogène et, au bout d'un certain temps, la paroi n'est plus simplement formée de caoutchouc, mais d'un système caoutchouc-hydrogène dans lequel l'osmose devient possible. M. SOMMELET.

Sur la perméabilité à l'hydrogène des enveloppes d'aérostats; **JULHE** (*C. R.*, t. **154**, p. 423; 2. 1912).

Du rôle des électrons interatomiques dans la catalyse; **P. ACHALME** (*C. R.*, t. **154**, p. 352; 2.1912). — L'auteur envisage les transf. catalytiques comme des réactions dans lesquelles les électrons interatomiques ont subi soit une augmentation, soit une diminution de nombre, soit une simple rupture d'équilibre ayant amené un remaniement de la distribution des atomes dans les molécules. M. SOMMELET.

Cryoscopie dans l'hyposulfite de sodium cristallisé à 5 molécules d'eau; **C. LEENHARDT** et **A. BOUTARIC** (*C. R.*, t. **154**, p. 113; 1.1912). — La valeur déjà déterminée par l'un des auteurs pour l'abaissement moléculaire cryoscopique de $S^2O^3Na^2, 5H^2O$ (*C. R.*, t. **153**, p. 876) ne s'accorde pas avec celle que l'on peut tirer de la formule de van t'Hoff, $K = 0.01985 \frac{T^2}{L}$, en attribuant à L la valeur mesurée par Trentinaglia en 1876. Les auteurs ont repris cette détermination de la chaleur latente de fusion de l'hyposulfite crist. et l'ont trouvée égale à 47.9 à la T de fusion 48°,5 de l'hyposulfite. Avec cette nouvelle valeur, la formule de van t'Hoff donne pour l'abaissement moléculaire K = 42.8, la mesure directe donnant 42°,6. M. SOMMELET.

Etincelles dans l'air raréfié et sous l'action d'un champ magnétique; **A. RIGHI** (*C. R.*, t. **154**, p. 104; 1.1912).

Sur la théorie des diélectriques; **L. DÉCOMBE** (*C. R.*, t. **154**, p. 191; 1.1912).

Sur la constante diélectrique de l'anhydride carbonique au voisinage du point critique; **L. VÉRAIN** (*C.R.*, t, **154**, p. 345, 2.1912). — Les deux constantes diélectriques de CO^2 liquide et de CO^2 gazeux se rapprochent l'une de l'autre quand T s'élève (graphique dans l'original); la variation est plus grande pour le liquide que pour la vapeur et les deux courbes tendent à se raccorder par une tangente verticale à $T = 31°,4$. M. SOMMELET.

Application de l'électromètre à l'étude des réactions chimiques dans les électrolytes; **M. BOLL** (*C. R.*, t. **154**, p. 349. 2.1912). — Quand on se sert, pour la mesure des résistances électriques des sol. d'électrolytes, d'un électromètre comme appareil de zéro, on peut suivre avec une grande exactitude les réactions chimiques telles que des hydrolyses, des catalyses, des électrolyses, des photolyses. L'auteur indique le dispositif expérimental employé par lui. M. SOMMELET.

Actions photochimiques et phénomènes photoélectriques; **G. REBOUL** (*C. R.*, t. **154**, p. 424; 2.1912).

Sur la réfraction et la rotation magnétique des mélanges; **P. Th. MULLER** et **V. GUERDJIKOFF** (*C. R.*, t. **154**, p. 507; 2.1912). — Becquerel a montré que, pour une substance diamagnétique, l'expression $\frac{R}{n^2(n^2-1)} = B$, où n désigne l'indice de réfaction et R le rapport de l'angle de rotation magnétique de la substance à celui de CS^2 pris dans les mêmes conditions, est sensiblement constante chez les divers composés d'une même famille chimique; pour les sol. aqueuses, B n'est plus constant. Les auteurs ont étendu cette partie des recherches de Becquerel à un plus grand nombre de substances diamagnétiques et en poussant la concentration plus loin. Ils ont examiné le cas de sol. aq. de $NO^3.NH^4$, de $C^2H^4O^2$, de SO^4H^2, d'un mélange d'aniline et d'alcool absolu. Si on porte en abscisses les concentrations et en ordonnées les indices de réfraction et les angles de rotation, on trouve ordinairement des droites ou des courbes qui indiquent un parallélisme souvent très marqué entre les deux grandeurs, mais celui-ci disparaît si on pousse un peu loin les concentrations (sol. aq. de DiCl, de NO^3Am, sol. alcool. d'aniline). M. SOMMELET.

Action des rayons ultra-violets sur l'hyposulfite de sodium; **L. MARMIER** (*C. R.*, **154**, p. 32; 1.1912). — Les rayons utilisés

provenaient d'une lampe Westinghouse consommant environ 240 watts. En sol. contenant moins de 6 gr. par litre, $S^2O^3Na^2$ donne déjà naissance, après 5 minutes d'exposition, à de l'hydrosulfite de Na, avec dépôt de S, puis l'hydrosulfite disparaît peu à peu et après 75 minutes, la liqueur contient surtout SO^3Na^2. A concentration supérieure à 6 gr. par litre, $S^2O^3Na^2$ ne donne pas lieu à la formation d'hydrosulfite. M. SOMMELET.

Nouvelle détermination du poids atomique de l'azote; E. WOURTZEL (*C. R.*, t. **154**, p. 115; 1.1912). — L'auteur détermine le poids d'oxygène nécessaire pour transformer un poids connu de NO en peroxyde d'azote; l'opération est effectuée à basse T en utilisant la solution de NO dans le peroxyde liquéfié. La valeur moyenne trouvée est N = 14.007 ne différant que de $\frac{2}{14.000}$ du nombre 14.009 obtenu en dernier lieu à Genève par l'analyse de N^2O^4. M. SOMMELET.

Sur la formation synthétique du protoxyde d'azote; C. MATIGNON (*C. R.*, t. **154**, p. 203; 1.1912). — Les oxydes azoteux et azotique étant tous deux endothermiques, leurs synthèses à partir des éléments sont possibles, *à priori*, si on fait intervenir une haute température. Mais, si le fait est établi depuis longtemps pour le cas de NO, on n'a pas pu déceler jusqu'ici de façon certaine la formation de N^2O dans le mélange N + O soumis aux actions calorifiques les plus variées. L'auteur déduit de considérations théoriques, qu'il faudrait réaliser une pression de 3000 atmosphères et une température de 3.000°, pour que, dans l'état d'équilibre, on obtint un rendement de $\frac{1}{1.000}$ en N^2O.

M. SOMMELET.

Sur les chaleurs de formation de quelques silicates: D. TSCHERNOBAEFF et **L. WOLOGDINE** (*C. R.*, t. **154**, p. 206; 1.1912).

La fusion du quartz pur; BILLON-DAGUERRE (*C. R.*, t. **154**, p. 506; 2.1912).

Les laves du volcan actif de la Réunion; H. LACROIX (*C. R.*, t. **154**, p. 25; 1.1912).

Sur de nouveaux phosphures alcalins P^5M^2; L. HACKSPILL et **R. BOSSUET** (*C. R.*, t. **154**, p. 209; 1.1912). — L'auteur a prép. de la manière suivante les phosphures P^5M^2 dérivés de Cs, Rb, K, Na : le métal alcalin en excès est mis à réagir dans le vide sur P récemment distillé, on obtient un produit noir, qui, chauffé dans le vide à 400-450° perd le métal en excès qu'il contient et se transf. en phosphure P^5M^2. Ces phosphures, entre 0 et 100°, ont l'aspect et la couleur de CdS, ils sont blanc jaunâtre dans l'azote liquide et deviennent rouge brun à 450°. A 650°, ils commencent à fondre en se décomposant ; à 300°, dans un courant de H, il y a séparation de P et production d'un phosphure noir. A l'air, ces corps changent rapidement de couleur et prennent une odeur d'ail ; l'eau les déc. déjà à 15° en donnant principalement du phosphure de H solide accompagné d'un peu de H et de PH^3, mais non de P^2H^4. P^5Rb^2 a une D. voisine de 2.5, P^5K^2 une D. voisine de 2 et P^5Na^2 a $D > 2$. M. SOMMELET.

Sur le poids atomique véritable de l'argent, tiré des travaux de laboratoire de tout un siècle ; G. D. HINRICHS (*C. R.*, t. **154**, p. 211 ; 1.1912). — D'après l'auteur, Ag aurait exactement 108 pour poids atomique. M. SOMMELET.

Sur la préparation et les propriétés d'un oxybromure d'argent ; A. SEYEWETZ (*C. R.*, t. **154**, p. 355; 2.1912). — Lorsqu'on fait agir la benzoquinone sur Ag réduit en présence d'un grand excès de KBr, on obtient un oxybromure d'Ag amorphe et de couleur brun rougeâtre ; celui-ci peut-être obtenu par crist. dans l'ammoniaque bouillante, sous forme de feuillets brillants, transparents, ayant l'éclat métallique de I. L'analyse conduit à la formule $Ag^5Br^7.Ag^2O$. Cet oxybromure est insol. eau, peu sol. à froid, plus à chaud (1 0/0 environ) dans la sol. ammoniacale, sol. dans $S^2O^3Na^2$ en sol. aq., insol. NO^3H. Il est réduit sans fondre, à chaud, par H en donnant Ag divisé, tandis que AgBr, dans ces conditions, fond et laisse Ag aggloméré; la calcination donne AgBr, Cl au rouge fournit AgCl. KI en excès transf. l'oxybromure en un produit amorphe de composition analogue, où I remplace Br. M. SOMMELET.

Sur quelques carbonates doubles de calcium ; BARRE (*C. R.*, t. **154**, p. 279; 1.1912). — *Carbonate double de calcium et de sodium* $CO^3Ca.CO^3Na^2.2H^2O$, crist. orthorhombiques se produisant quand on met CO^3Ca en présence d'une sol. de CO^3Na^2,

très lentement à 50°, après quelques heures à l'ébullition. — *Carbonate double de calcium et de potassium* $CO^3Ca.CO^3K^2$, fines aig. prismatiques obtenues en faisant digérer CO^3Ca dans des sol. de CO^3K^2 de concentration convenable. — CO^3Sr et CO^3Ba ne donnent aucun sel double. M. SOMMELET.

Sur quelques carbonates doubles de calcium ; BARRE (*C. R.*, t. **154**, p. 431 ; 2.1912). — Le carbonate $CO^3Ca.CO^3Na^2.2H^2O$ (mémoire précédent) a déjà été obtenu par de Schulten (*C. R.*, t. **123**, p. 1023). M. SOMMELET.

Action de l'azote et de l'oxygène sur le magnésium ; C. MATIGNON et **LASSIEUR** (*C. R.*, t. [illegible] p. 63 ; 1.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 262).

Sur la préparation du siliciure de magnésium et sa décomposition par les acides ; A. BESSON (*C. R.*, t. **154**, p. 116 ; 1.1912). — *Siliciure de Mg.* On fait un mélange intime de 100 p. de quartz pulvérisé et bien desséché et de 200 p. Mg pulvérisé, puis on tasse fortement ce mélange dans un creuset de fer et on met superficiellement le feu à la masse avec une pincée de poudre de Mg que l'on enflamme au moyen d'une allumette. On obtient, après réaction, une masse d'aspect homogène d'un noir bleuté. — Ce siliciure est déc. par HCl dilué en donnant un gaz qui contient de 6 à 7 0/0 d'hydrures de Si gazeux. M. SOMMELET.

Sur le revenu des bronzes d'aluminium ; A. PORTEVIN et **G. ARNOU** (*C. R.*, t. **154**, p. 511 ; 2.1912).

Recherches relatives à l'action des sulfites alcalins sur les sels de cuivre ; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. **154**, p. 434 ; 2.1912). — L'action des sulfites alcalins sur les sels de Ca conduit à un certain nombre de combinaisons dont les principales seraient : 1° Les sulfites cuproso-alcalins $nCu^2SO^3 + mMSO^3 + Aq$; 2° le sulfite cuproso-cuprique $Cu^2SO^3 + CuSO^3 + 2H^2O$ rouge, formant un terme transitoire de réduction ; 3° le sulfite cuivreux également rouge ; 4° enfin des sulfites triples alcalino-cuproso-cupriques. CuO isolé ou combiné à l'état de sel est donc réduit facilement par SO^2 ou les sulfites à l'état de Cu^2O susceptible de se combiner avec SO^2 pour donner des sulfites cuivreux ou des sulfites complexes. Mais il n'y a pas seulement production de SO^4H^2, il y a aussi formation d'acide dithionique dont l'auteur a pu mettre la présence en évidence. M. SOMMELET.

Sur l'amalgame de cuivre ; A. GUNTZ et de GREIFT (*C. R.*, t. **154**, p. 357; 2.1912). — L'électrolyse d'une sol. de SO^4Cu à l'aide d'une cathode de Hg permet d'obtenir un amalgame; si on le comprime, à froid, pour le débarrasser de l'excès de Hg, sous des pressions de 5 kg à 6250 kg par cm^2, sa composition varie de 14 0/0 de Cu (Hg^3Cu^2) à 24.10 0/0 (HgCu). Si les mêmes compressions sont répétées sur un produit obtenu en faisant bouillir Cu avec Hg, la teneur du composé varie de 45 à 97 0/0 de Cu. Si on chauffe à 135° l'alliage HgCu prép. à froid, il fond; la masse refroidie, après expression à la main, se transf. en un amalgame solide à 44 0/0 de Cu qui lui-même perd tout son Hg quand on le soumet à la pression de 6250 kg par cm^2. Il y a donc, à froid, production de l'alliage HgCu qui se dissout dans Hg en excès; à chaud, cet amalgame se dissocie et Cu reste dissous dans Hg sans s'y combiner; en 2 ou 3 trois jours, cette dernière dissolution est susceptible de se transf. en un mélange HgCu + Hg. — Pour Cd, il peut exister en dissol., d'une manière stable, isolément ou simultanément, les deux amalgames Cd^2Hg^3 et Cd^2Hg^5. M. SOMMELET.

Sur l'influence du recuit sur les bronzes de frottement écrouis; PORTEVIN et NUSBAUMER (*C. R.*, t. **154**, p. 213; 1.1912).

Contribution à l'étude des composés du néodyme; P. JOYE et Ch. GARNIER (*C. R.*, t. **154**, p. 510; 2.1912). — L'hydrate de néodyme obtenu en pptant le chlorure par NH^3 aq. et desséché à 180° fournit un spectre d'absorption par réflexion formé de lignes généralement fines, groupées de façon caractéristique. Cet hydrate chauffé à 310-325° dans un courant de N se transf. en l'hydrate $2Nd^2O^3.3H^2O$, gris brun, dont le spectre est caractérisé par des bandes assez larges; à 525°, on obtient un hydrate de couleur plus claire $2Nd^2O^3.2H^2O$ donnant un spectre de lignes particulier; pour obtenir l'oxyde anhydre bleu, présentant un spectre pur, il faut chauffer jusque vers 1000°. M. SOMMELET.

Action de la potasse caustique sur les alcools secondaires; diagnose des alcools primaires et secondaires de poids moléculaire élevé; M. GUERBET (*C. R.*, t. **154**, p. 222; 1.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 64 et 276).

Sur quelques composés complexes du bromure platineux et des sulfures organiques; L. TCHOUGAEFF et D. FRŒNKEL

(*C. R.*, t. **154**, p. 33; 1.1912). — Les bisulfures organiques $R.S.CH^2.CH^2.S.R$ donnent avec les chloroplatinites solubles des sels complexes, analogues au sel vert de Magnus et tels que $[Pt.2(C^2H^5.S.CH^2.CH^2.S.C^2H^5)]PtCl^4$. Ces corps sont stables à T ordinaire et se transf. en monomères par la chaleur. Le sel $Pt.2(CH^3)^2SCl$ décrit autrefois par Blomstrand, doit être représenté par la formule de constitution analogue $[Pt.4(CH^3)^2S]PtCl^4$. La constitution de ces nouveaux dérivés sulfurés résulte de ce que, mis en réaction avec le sel de Reiset $[Pt.4NH^3]Cl^2$, ils fournissent, par double déc., le sel vert de Magnus. Le bromoplatinite de K donne naissance, avec le bisulfure $C^2H^5.S.CH^2.CH^2.S.C^2H^5$ à un corps grisâtre, microcrist., F. 157°, peu sol.; chauffé à 100°, il s'isomérise en donnant une comb. jaune clair, un peu sol. $CHCl^3$ et eau chaude; mis en réaction avec le bromure de Reiset, il fournit : 1° *un sel vert* $[Pt.4NH^3]PtBr^4$ analogue au sel de Magnus; 2° la comb. jaune clair; 3° du bisulfure; d'après ces faits, les auteurs lui attribuent la constitution $[Pt.2(C^2H^5.S.CH^2.CH^2.S.C^2H^5)]PtBr^4$. — $(CH^3)^2S$ réagit avec le bromoplatinite de K en donnant une comb. insol., F. 160° $[Pt.4(CH^3)^2S]PtBr^4$ peu stable, se transf. facilement en son monomère jaune F. 160-161°, pouvant crist. au sein de l'alcool et du chloroforme. L'ac. iodoplatineux ne donne pas de dérivés du type du sel de Magnus. M. SOMMELET.

Sur la constitution de l'acide glycérophosphorique obtenu par éthérification de la glycérine au moyen de l'acide phosphorique ou du phosphate monosodique ; P. CARRÉ (*C. R.*, t. **154**, p. 220 ; 1.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 169).

Sur les modifications subies par les nitrocelluloses et les poudres qui en dérivent sous l'influence de la chaleur ; R. FRIC (*C. R.*, t. **154**, p. 31 ; 1.1912). — L'auteur suit ces modifications par l'étude de la variation du frottement intérieur de sol. acétoniques des produits examinés. M. SOMMELET.

Décomposition photolytique des poudres sans fumée par les rayons ultra-violets ; D. BERTHELOT et **H. GAUDECHON** (*C. R.*, t. **154**, p. 201 ; 1.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 234). La déc. photolytique de la nitroglycérine donne lieu à la formation des gaz suivants : CO^2, CO, N, N^2O. NO. M. SOMMELET.

Décomposition photolytique des poudres sans fumée, de l'acide picrique et du picrate d'ammoniaque par les rayons

ultra-violets; D. BERTHELOT et **H. GAUDECHON** (*C. R.*, t. **154**, p. 514; 2.1912). — Voir mémoire précédent. — En présence d'oxygène, les gaz de la décomposition sont : CO, CO^2, N; il y a disparition d'une partie de O. — Dans H, la décomposition donne CO, CO^2, N, N^2O; il disparaît environ 1/4 de H initial employé à former H^2O et CH^2O. — A T = 75° et pour une distance de 20 mm. de la lampe, il y a dégagement de CO^2 par la poudre; à 40° et à 50 mm. il y a équilibre; à 25° et à 80 mm. il y a absorption de CO^2. — L'azote est sans action sur la déc. photolytique des poudres. L'action décomposante exercée sur l'ac. picrique par les rayons ultra-violets est très faible, elle est nulle pour le picrate d'Am. M. SOMMELET.

Sur la décomposition catalytique des éthers formiques; P. SABATIER et **A. MAILHE** (*C. R.*, t. **154**, p. 49; 1.1912). — En l'absence de catalyseurs, les éthers formiques des alcools primaires sont assez stables; le formiate d'éthyle ne subit pas de déc. appréciable. Leur destruction est, au contraire, rapide en présence des catalyseurs de l'acide formique et se produit à des T moins élevées que pour les éthers des autres acides saturés, mais plus hautes que pour $H.CO^2H$ libre. La déc. se produit suivant 2 directions : 1° formation de méthanol, CO^2 et éther-oxyde de l'alcool éthérifié; 2° $H.CO^2C^nH^{2n+1} = CO + C^nH^{2n+1}OH$, c'est la réaction dominante. Au contact de ThO^2 à T > 250°, les formiates de méthyle et d'isoamyle subissent exclusivement la 2e déc. ZnO catalyse $H.CO^2H$ en $CO^2 + H^2$; à 270°, il transf. $H.CO^2CH^3$ en $CO + CH^3OH$; à 250°, $H.CO^2C^2H^5$, $H.CO^2C^3H^7$ et $H.CO^2C^5H^{11}$ sont transf. de même en CO et alcool libre, mais celui-ci se déshydratant en partie fournit de l'eau qui entraîne, par saponification, la mise en liberté de $H.CO^2H$ qui est catalysé pour son propre compte. ThO^2 fournit les réactions 1 et 2. Les métaux divisés Pt, Ni, Cu donnent aussi lieu aux 2 réactions, mais avec prédominance de la 2e. M. SOMMELET.

Formation catalytique des éthers-sels des acides formémiques à partir des éthers formiques; P SABATIER et **A. MAILHE** (*C. R.*, t. **154**, p. 175; 1.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. **419**).

La réduction des nitramines primaires en hydrazines; H. J. BACKER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **31**, p. 1-29; 3.1912). — La réduction électrolytique du *nitraminoformiate de méthyle* $NO^2.NH.CO^2CH^3$

(uréthane + nitrate de méthyle) F. 88°, en liq. alcaline, avec cathode de Sn, donne N^2H^4 ; en liq. acétique ou en liq. neutre en présence de SO^4Na^2 il se forme de l'*hydrazinoformiate de méthyle* $NH^2.NH.CO^2.CH^3$, *chlorhydrate*, crist. ; *dér. benzylidénique*, aig. (alcool dilué) F. 143° ; *dér. p-nitrobenzylidénique*, aig. jaune pâle (alcool) F. 212° (déc.). Le *nitraminoformiate d'éthyle*, F. 64°, a été réduit en *hydrazinoformiate d'éthyle* dont le *dér. benzylidénique* est en aig. (alcool) F. 138° ; l'hydrazinoformiate d'éthyle est déc. par KOH en N^2H^4,CO^3K^2 et alcool. La nitro-urée (qui peut crist. avec 1 mol. d'ac. acétique), réduite en bain acétique-sulfurique avec cathode de Sn, fournit la semicarbazide avec un R^1 de 74 0/0 ; la semicarbazone de l'ac. pyruvique forme un *sel de K* $NH^2CO.NH.N:C(CH^3)CO^2K + H^2O$, en aig. blanches (alcool dilué) et un *sel de Ba*, aig. (eau) crist. avec $3H^2O$. F. CARRÉ.

Sur la réduction des amides et des éthers-sels de la série grasse par les métaux-ammoniums ; E. CHABLAY (*C. R.*, t. **154**, p. 364 ; 2.1912). — *Amides* : Les amides acétique, propionique, butyrique, isovalérique, sol. NH^3 liq., décolorent immédiatement à — 50° la sol. de NH^3Na, puis il y a formation d'un dépôt blanc que H^2O déc. avec mise en liberté de l'amide initiale et de l'alcool correspondant. La transf. peut être exprimée de la manière suivante :

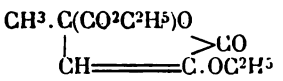
$$1^\circ\ R.CONH^2 + NH^3Na = R.CO.NH.Na + NH^3 + H$$
$$3^\circ\ R.CO.NH^2 + 3H + NH^3Na = R.CH^2ONa + 2NH^3$$

Les amides caproïque, caprylique et leurs homologues peu sol. NH^3 liq. réagissent très lentement. — *Éthers-sels* : Un éther-sel réagit sur NH^3Na pour donner d'abord une amide sodée, $R.COOR' + 2\,NH^3Na = R.CONH.Na + R'ONa + NH^3 + H^2$, puis H ainsi formé réduit en alcool une 2e mol. d'éther-sel. Le butyrate et l'isovalérate de méthyle, le caproate et le caprylate d'éthyle se transf. ainsi en amides et alcools correspondants. La formation d'amide ne résulte pas ici de la seule intervention de NH^3 ; l'auteur a vérifié que NH^3 liquide seul est sans action sur le butyrate et l'isovalérate de méthyle, ainsi que sur le caproate d'éthyle. — Les éthers acétiques sont réduits dans une faible proportion, la réaction dominante conduit aux éthers acétylacétiques. M. SOMMELET.

La vitesse d'hydratation des anhydrides cycliques de quelques acides bibasiques ; J. BŒSEKEN, A. SCHWEIZER et G. F. VAN DER WANT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **31**, p. 86-100 ; 3.1912). —

Les auteurs ont déterminé, par la mesure de la conductibilité électrique, la vitesse d'hydratation des anh. succinique, maléique, diméthylsuccinique et acétyl-β-oxyglutarique (voir les tableaux numériques au mémoire original). Les nombres trouvés montrent que la vitesse d'hydratation de l'anh. succinique augmente avec l'introduction dans sa mol. de radicaux hydrocarbonés ou d'une double liaison. La substitution au C non saturé de l'anh. maléique paraît diminuer la vitesse d'hydratation, mais elle diminue aussi la dissociation électrolytique. P. CARRÉ.

Lactonisation des éthers α-cétoniques. Ether pyruvique; H. GAULT (*C. R.*, t. **154**, p. 439; **2.1912**). — Le pyruvate d'éthyle se lactonise sous l'action de SO^4H^2, des amines, de C^2H^5ONa, de la chaleur, avec formation d'éther cétovalérolactone-carbonique (*Bull.* (4), t. **11**, p. 284). Par contre, l'action de HCl va plus loin et conduit à un produit neutre $Eb_9 = 168\text{-}169°$, $Eb_{14} = 178\text{-}179°$ non cétonique, mais fournissant un dérivé dihydrazinique. Cette comb. peut être obtenue en faisant réagir HCl soit sur le pyruvate d'éthyle seul, soit sur les sol. alcool. de l'ac. pyruvique, du pyruvate d'éthyle, sur l'acide ou sur l'éther cétovalérolactone-carbonique, elle répond sans doute à la constitution suivante :



Le dérivé hydrazinique F. 180° (déc.) correspondant serait dès lors soit l'hydrazinolactonehydrazide, soit l'hydrazinohydrazide correspondants. M. SOMMELET.

Action des acides aminés sur les sucres; formation des mélanoïdines par voie méthodique; L. C. MAILLARD (*C. R.*, t. **154**, p. 66; **1.1912**). — L'auteur a constaté que le glycocolle, chauffé avec une sol. aq. de glucose, donne lieu, après quelque temps, à une mise en liberté de CO^2 qui, selon toute vraisemblance, provient de la destruction du CO^2H du glycocolle. La même réaction se produit quand on remplace le glycocolle par la sarcosine, l'alanine, la valine, la leucine, la tyrosine, l'ac. glutamique; avec le glycocolle, le xylose et l'arabinose réagissent instantanément, le fructose, le galactose, le glucose et le mannose, assez rapidement, le lactose et le maltose, lentement, le saccharose pas du tout au début. La réaction s'accompagne du jaunissement, puis du brunissement de la liqueur; l'auteur attribue cette coloration à la forma-

tion de mélanoïdines analogues à celles qui apparaissent dans l'hydrolyse des protéiques. M. SOMMELET.

Sur des combinaisons de l'hydrate chromique avec les acides aminés dérivés des albumines; L. HUGOUNENQ et **A. MOREL** (*C. R.*, t. **154**, p. 119; 1.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 247). M. SOMMELET.

Action de la potasse sur l'acétal tétrolique; P. L. VIGUIER (*C. R.*, t. **152**, p. 217; 1.1912). — L'auteur a déjà montré (*Bull.* (4), t. **11**, p. 83) que KOH sèche ou en sol. alcool. transf. l'acétal bromocrotonique en acétal tétrolique, et divers autres produits parmi lesquels un dér. acétylénique vrai. Cette comb. prend aussi naissance dans l'action de Na ou mieux de KOH sèche sur l'acétal tétrolique à 150-200°; c'est un liquide bouillant à 126-130°, 29-33° sous 16 mm., donnant $D_{19,5}=0,862$, $n_D^{19,5}=1,462$, de formule C^6H^8O; ce corps donne avec NO^3Ag ammoniacal un ppté blanc de formule C^6H^7OAg et un ppté jaune avec le chlorure cuivreux, les acides étendus l'hydrolysent rapidement à froid avec apparition d'une odeur très piquante et la sol. obtenue, d'abord réductrice vis-à-vis de NO^3Ag et du Fehling, laisse peu à peu déposer du triacétylbenzène. Le composé C^6H^8O semble posséder la constitution $CH{\equiv}C.CH{=}CH.OC^2H^5$; l'hydrolyse le transformerait en l'aldéhyde $CH{\equiv}C.CH^2.CHO$ puis en ald. acétylacétique qui engendrerait le triacétylbenzène. L'aldéhyde $CH{\equiv}C.CH^2.CHO$ n'a pas été isolée, mais elle a pu être transf. par l'hydroxylamine en α-méthylisoxazol et, par la semicarbazide libre, en méthylpyrazolcarbonamide; le chlorhydrate de semicarbazide en sol. aq. fournit une *semicarbazone* $C^5H^9ON^3Cl$, aig. (alcool ou $C^2H^4O^2$) f. vers 165° (déc.) dérivant d'une aldéhyde C^4H^5OCl qui résulterait elle-même de la fixation de HCl sur l'aldéhyde $CH{\equiv}C.CH^2.CHO$. M. SOMMELET.

Recherches sur les aptitudes réactionnelles des dérivés bromés aromatiques. Action des bromonitrobenzènes sur les thiophénates; E. BOURGEOIS et **P. HUBER** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **31**, p. 33-39; 3.1912). — La réaction du thiophénate de Na sur les *o*- et *p*-bromonitrobenzènes fournit respectivement, le *sulfure de phényle et d'o-nitrophényle*, crist. orangé pâle (alcool + éther) F. 80°,2, *sulfone* corresp., crist. (ac. acétique) F. 147°,5, et le *sulfure de phényle et de p-nitrophényle*, tables hexagonales ou aig. (alcool + éther) F. 54°,4, $Eb_{25}=240°$, *sulfone* corresp., aig.

(alcool) F. 143°. Le *m*-bromonitrobenzène ne donne pas de sulfure avec le thiophénate de Na; il paraît être réduit par ce dernier avec production d'azo-*m*-bromobenzène ; dans les produits de la réaction on trouve aussi du bisulfure de phényle. P. CARRÉ.

Méthode de préparation des alcools aromatiques; **G. VAVON** (*C. R.*, t. **154**, p. 359 ; **2.1912**). — L'hydrogénation à froid en présence de Pt comme catalyseur, permet de transf. les aldéhydes aromatiques en alcools avec des rendements très bons. Les expériences ont porté sur les aldéhydes benzoïque, anisique, salicylique, méthyl- et benzoylsalicylique, la vanilline et ses dérivés méthylé, éthylé, acétylé, benzoylé, sur le pipéronal et l'ald cinnamique. Cette dernière se transf. ($R^t = 85 0/0$) en alcool phénylpropylique. M. SOMMELET.

Sur quelques trinitranisols ; **H. VERMEULEN** (*R. tr. ch. P.-B.*. t. **31**, p. 101-104 ; **3.1912**). — La nitration des dinitro-2.3- et 3.6-anisols fournit respectivement le *trinitro-2.3.4-anisol*, crist. blancs (alcool ou C^6H^6) F. 155°, et le *trinitro-3.4.6-anisol*, crist. (alcool) F. 106-107° ; ce dernier est transf. par CH^3ONa en *diméthoxydinitrobenzène-1.3.4.6*, crist. (alcool) F. 157°. Le dinitro-3.4-anisol donne par nitration un mélange des deux dér. trinitrés précédents. Le dinitro-3.5-anisol fournit du *trinitro-2.3.5-anisol* F. 104° et du *trinitro-3.4.5-anisol* F. 119-120° ; ces deux derniers sont respectivement transf. par CH^3ONa en *dinitro-3.5-vératrol* F. 101° et *dinitro-4.5-diméthoxy-1.3-benzène* F. 131°.

P. CARRÉ.

Sur quelques nouveaux dérivés du sulfure de phényle ; **E. BOURGEOIS** et **P. HUBER** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **31**, p. 30-32 ; **3.1912**). — Les sulfures de phényle et d'*o*- et de *p*-nitrophényle réduits par Sn+HCl ont donné respectivement : le *sulfure de phényle et d'o-aminophényle* $C^6H^5.S.C^6H^4NH^2$, tables incolores (alcool) F. 35°,5, $Eb_{25} = 212°$, et le *sulfure de phényle et de p-aminophényle*, aig. F. 96°, $Eb_{20} = 242°,5$. Ces derniers ont été transformés, par l'intermédiaire de leurs dér. diazoïques, en *sulfure de phényle et d'o-oxyphényle*, liq. jaunâtre visqueux, $Eb_{66} = 219°$ à odeur d'ac. phénique ; et en *sulfure de phényle et de p-oxyphényle*, crist. blancs (alcool) F. 25°. P. CARRÉ.

Préparation de la diphényl-1.5-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3, et de la phényl-1-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3,

dérivées de la dibenzylacétone (diphényl-1.5-pentanone-3) et de la phényl-1-pentanone-3; H. HALLER (*C. R.*, t. **154**, p. 555; 2.1912). — La dibenzylacétone (hydrogénation de la dibenzylidène-acétone par HgNa en sol. alcool. maintenue acide par $C^2H^4O^2$), bout à 205-208° sous 13 mm.; méthylée à fond, après traitement par NH^2Na, en présence d'éther, elle se transf. en *diphényl-1.5-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3*, liquide huileux, $Eb_{10} = 203$-$208°$ ne réagissant pas sur l'hydroxylamine, la semicarbazide et la phénylhydrazine; elle est scindée par NH^2Na au sein du xylène en *amide benzyldiméthylacétique* paillettes (éther + éther de pétrole), F. 72° et en *isobutylbenzène*, Eb. = 163-165° $C^6H^5.CH^2.C(CH^3)^2.CO.C(CH^3)^2.CH^2.C^6H^5 + NH^2Na \rightarrow C^6H^5.CH^2.C(CH^3)^2CONH^2 + C^6H^5.CH^2.CH(CH^3)^2$. La phényl-1-pentanone-3, par méthylation complète, fournit la phényl-1-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3 $C^6H^5.CH^2.C(CH^3)^2.CO.C(CH^3)^3$, huile $Eb_{16} = 139$-$144°$ se dédoublant par NH^2Na en présence de C^6H^6 en isobutylbenzène et amide triméthylacétique. — La benzylacétone, traitée par NH^2Na puis par CH^3I n'a pas conduit à des composés définis.

M. SOMMELET.

Action de l'acide formique sur les triarylcarbinols; A. GUYOT et **A. KOVACHE** (*C. R.*, t. **154**. p. 121; 1.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 197). M. SOMMELET.

Action du brome et du chlore sur le déhydrodicarvacrol; H. COUSIN (*C. R.*, t. **154**, p. 441; 2.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 332.

Sur la constitution de l'acide chrysophanique; E. LÉGER (*C. R.*, t. **154**, p. 281; 1.1912).

Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur les méthylcyclohexanols; F. BODROUX et **F. TABOURY** (*C. R.*, t. **154**, p. 521; 2.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 393).

Sur quelques dérivés de la menthone; E BŒDTKER (*C. R.*, t. **154**, p. 437; 2.1912). — L'auteur a déjà montré (*C. R.*, t. **145**, p. 329) que les organomagnésiens se fixent par addition sur la double liaison de la benzylidène-menthone en conduisant aux comp. tels que le *menthodiphénylméthane* $C^8H^{16}\left\langle\begin{matrix}CH.CH(C^6H^5)^2\\ CO\end{matrix}\right.$

Celui-ci existe sous 2 formes stéréo-isomériques (F. 140° et F. 136-137°), qui oxydées par $CrO^3 + C^2H^4O^2$ fournissent de la benzophénone. — *Mentho-méthylphénylméthane* $C^8H^{16}\left\langle\begin{matrix}CH.CH(CH^3)C^6H^5\\ CO.\end{matrix}\right.$

La benzylidène-menthone, traitée par CH^3MgI, puis par $C^6H^5.COCl$ se transf. en *benzoate* $C^8H^{16}\left\langle\begin{matrix}C.CH(CH^3).C^6H^5\\ \|\\ C.O.CO.C^6H^5\end{matrix}\right.$ crist. (alcool), F. 152-153° $[\alpha_D] = +145°40'$ à 20°,5 en sol. benzénique; KOH alcool. saponifie cette comb. en donnant le *menthométhylphénylméthane*, F. 111-112° $[\alpha_D]_{19} = 95°16'$. — L'action du bromure d'isoamyle-Mg, suivie de celle de C^6H^5COCl sur la benzylidène-menthone fournit de même le *benzoate de mentho-isoamylphénylméthane* $C^8H^{16}\left\langle\begin{matrix}C.CH(C^6H^5).C^5H^{11}\\ \|\\ C.O.CO.C^6H^5\end{matrix}\right.$, crist., F. 193°-94°, $[\alpha_D]_{19.5} = +186°29'$; par saponification, cet éther donne le *mentho-isoamylphénylméthane*, liquide épais $Eb_{15} = 215°$, $[\alpha_D]_{20.5} = +13°45'$, $[n_D]_{22.2} = 1.50568$. — *Benzoylmenthone* $C^8H^{16}\left\langle\begin{matrix}CH.CO.C^6H^5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ ($C^6H^5.COCl$ + menthone sodée en milieu toluénique), liquide jaune $Eb_{12} = 185°$, $[\alpha_D]_{20.5} = +32°11'$, $n_D^{21.8} = 1.51745$.

M. SOMMELET.

Sur les principes constituants de l'essence de Labdanum, composés cétoniques; H. MASSON (*C. R.*, t. **154**, p. 517; 2.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 195).

Sur quelques nouveaux dérivés α-indéniques; V. GRIGNARD et Ch. COURTOT (*C. R.*, t. **154**, p. 361; 2.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 200.

Sur quelques dérivés de la pipérazine; A. P. N. FRANCHIMONT et E. KRAMER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **31**, p. 40-75; 3.1912). — Les auteurs décrivent les dér. suivants de l'ac. pipérazino-N-di-acétique de W. A. van Dorp (*Bull.* (4), t. **5**, p. 943) : *Sulfate* $C^8H^{14}O^4N^2 + SO^4H^2 + 2H^2O$, rhomboèdres ($SO^4H^2$ dil.) peu sol. eau. *Éther éthylique* $(C^2H^4)^2(NCH^2CO^2C^2H^5)$. crist. (ligroïne) F. 47°,5 *chlorhydrate* et *sulfate*, crist. *Éther méthylique*, crist. (C^6H^8) F. 63°; *mono-iodométhylate* de ce dérivé, $C^{11}H^{21}O^4N^2I$, crist. (CH^4O) F. 142-143°; *chlorométhylate* corresp., crist. (CH^4O) F. 109°; *di-iodométhylate*, crist. Le mono-iodométhylate, traité

par AgOH, paraît donner une *bétaïne* $CH^3.CO^2.CH^2.N(C^2H^4)^2.N(CH^3)-CH^2.CO$, crist. ($CH^4O$) F. 235°. La réduction par Na et l'alcool du pipérazino-N-di-acétonitrile fournit la *pipérazino-N-diéthylène-amine* $(C^2H^4)^2(N.CH^2.CH^2.NH^2)^2$, crist. F. 63°, Eb. = 250-270° ; *chlorhydrate* $C^8H^{20}N^4$, 4 HCl, prismes (eau) F. > 280° *picrate* $C^8H^{20}N^4 + 4\,C^6H^3N^3O^7$, paillettes jaune d'or (eau ou ac. acétique) F. 220° ; *oxalate* $C^8H^{20}N^4 + 4\,C^2O^4H^2 + H^2O$, aig. (eau) ; *chloroplatinate*, aig. brun jaunâtre ; *chlorocadmiate*, sol. eau, insol. alcool ; *dér. dibenzoylé*, crist. (alcool) F. 207-208° ; *dér. trinitrophénylé* $C^8H^{18}N^4 + 2\,C^6H^3(NO^2)^3$ (obtenu par l'action du chlorure de picryle), crist. (nitrobenzène) F. 238° (déc.). — La pipérazino-N diacétamide n'a pu être transformée en amine par la réaction d'Hofmann. La *dicyanopipérazine* $C^4H^8N^2.2CN$ (pipérazine + BrCN), crist. (alcool ou C^6H^6) F. 168°, n'a pu être réduite en amine corresp. ; sa réduction n'a donné que NH^3 et de la pipérazine dont les auteurs décrivent les dér. suivants : *picrate*, crist. jaunes, brunissant à 250°, inf. à 290°, *oxalate*, crist. inf. à 280°, *dér. dibenzoylé*, paillettes blanches (alcool) F. 194°. La condens. de la dicyanopipérazine avec l'aniline fournit la *diphénylamidino-pipérazine* $C^4H^8N^2.2C(NH^2)(:NC^6H^5)$, crist. (alcool) F. 221-222° ; *chlorhydrate* $C^{18}H^{22}N^6 + 2HCl$, crist. à froid avec $6H^2O$ et à chaud avec 4 ou 5 H^2O ; *chloroplatinate*, aig. orangées (eau) ; *chloromercurate*, aig. (eau) : *picrate*, aig. (alcool) F. 235°, détonant à T plus élevée. La réduction de cette amidine donne de la pipérazine, de l'aniline et NH^3.

P. CARRÉ.

Dégradation de la spartéine. Formation d'un carbure d'hydrogène : le spartéilène ; Ch. MOUREU et **A. VALEUR** (*C. R.*, t. **154**, p. 161 ; 1.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 294-296).

La question de la symétrie de la spartéine ; Ch. MOUREU et **A. VALEUR** (*C. R.*, t. **154**, p. 309 ; 2.1912). (*Bull.* (4), t. **11**, p. 339).

Sur les composés bromés des alcaloïdes du Peganum Harmala et de leurs dérivés basiques ; V. HASENFRATZ (*C. R.*, t. **154**, p. 215 ; 1.1912). — Les graines du *Peganum Harmala* (Zygophyllées) contiennent deux alcaloïdes : la *harmaline* $C^{13}H^{14}N^2O$ et la *harmine* $C^{13}H^{12}N^2O$; CrO^3, en milieu acétique, oxyde ces 2 bases avec formation du même acide bibasique, l'*ac. harmique* $C^8H^6N^2$.

$(CO^2H)^2$, lequel, dist. dans le vide, perd $2CO^2$ et se transf. en *apoharmine* $C^8H^8N^2$, base secondaire représentant le noyau azoté des alcaloïdes précédents; cette base donne avec CH^3I une comb. que KOH déc. avec formation de la *méthylapoharmine* $C^8H^7N^2CH^3$. L'auteur a fait réagir Br en sol. acétique sur ces différentes bases, ce qui conduit aux bromhydrates de leurs dérivés monobromés. — *Bromoharmaline* $C^{13}H^{13}N^2OBr$; la sol. alcool. du bromhydrate, traitée par NH^3, laisse déposer la *base libre*, aig. F. 195°, *chlorhydrate* $C^{13}H^{13}N^2OBr$, $HCl + 2H^2O$; *chloroplatinate* $(C^{13}H^{13}N^2OBr, HCl)^2PtCl^4$. — *Bromoharmine* et *isobromoharmine*; les bromhydrates des 2 bases se forment simultanément dans l'action de Br sur la harmine en sol. acétique. *Bromoharmine* $C^{13}H^{11}N^2OBr$ crist. F. 275°; ses sels crist. dans l'alcool absolu, mais forment une gelée avec l'eau. *Isobromoharmine* $C^{13}H^{11}N^2OBr$ aig. F. 208°; *chloroplatinate des 2 bases*, pptés crist. rouge orangé. — *Bromoapoharmine* $C^8H^7N^2Br$ aig. (alcool) F. 229°. — *Bromo-méthylapoharmine* $C^8H^6N^2CH^3Br$ aig. F. 196°. — La harmine, en sol. sulfurique étendue, fournit avec Br, comme l'a montré O. Fischer, la tétrabromoharmine; cette comb. se modifie sous l'influence de l'eau alcoolisée, à chaud, en donnant un bromhydrate d'où NH^3 met en liberté la *dibromoharmine* $C^{13}H^{10}N^2OBr^2$, F. 209°; le dér. tétrabromé de O. Fischer semble être le dibromhydrate de dibromoharmine. — Ces différents dérivés bromés sont des bases monoacides, donnent avec les acides étendus des solutions non fluorescentes (contrairement à ce qui se produit pour la harmine et la harmaline), se comportent comme des bases secondaires et donnent des iodométhylates. M. SOMMELET.

Sur un s-dioxy-thionaphtène; M. LANFRY (*C. R.*, t. **154**, p. 519; 2.1912). — L'auteur désigne sous le nom de *s-oxy-* dérivés les mol. thiophéniques dans lesquelles O est fixé sur S. Le thionaphtène, oxydé en sol. acétique bouillante par H^2O^2, se transf. en *s-dioxy-thionaphtène* $C^8H^6S.O^2$, aig. incolores F. 142-143°, sublimables, peu sol. eau froide, sol. eau bouill. peu sol. à froid, mais sol. à chaud C^6H^6, alcool, éther, éther de pétrole, $C^2H^4O^2$, $CHCl^3$, CCl^4, acétone, insol. NaOH, sol. SO^4H^2 sans coloration; Br fournit un *dibromure* $C^8H^6SO^2Br^2$ aig. (eau bouill.) F. 168-170°, sol. C^6H^6, $CHCl^3$, CS^2, $C^2H^4O^2$, peu sol. alcool, éther, éther de pétrole, insol. alcalis et SO^4H^2. — Le s-dioxythionaphtène est résinifié par NO^3H dilué, NO^3H fumant le transf. en un dér. *mononitré* $C^8H^5(NO^2)SO^2$, tables jaune pâle F. 187-188° insol. eau, peu sol. C^6H^6 et C^6H^6O froids, sol. éther, CS^2 et $C^2H^4O^2$; les sol.

virent au ge faible par les alcalis et teignent la laine en rouge pâle. M. SOMMELET.

Influence comparée de l'eau et de la vinasse sur la composition des p lpes de sucrerie et de distillerie ; L. AMMANN (*C. R.*, t. **154**, p. 366 ; 2.1912).

Action du soufre en fleur sur la végétation ; G. BOULLANGER (*C. R.*, t. **154**, p. 369 ; 2.1912).

Le réveil de la terre ; A. MUNTZ et **H. GAUDECHON** (*C. R.*, t. **154**, p. 163 ; 1.1912). — Etude sur l'activité nitriflante du sol. M. SOMMELET.

termination des matériaux solides de l'urine à l'aide usité ; A. BOUCHEZ (*C. R. Soc. biol.*, p. 52-53 ; 1.1912. ur obtenir le poids des m x solides de l'urine contenus dans 1 litre, connaissant la D de rine, G. Donzé recommande de multiplier par le coefficient 2,21 le nombre dont la D de l'urine dépasse 1.000. Haeser a proposé le coefficient 2,33. L'auteur de cette note, s'appuyant sur 51 analyses dues à Donzé et à lui-même, adopté le coefficient 2,24, moyenne des résultats obtenus (valeurs extrêmes 1,89 et 2,48). ARTHUS.

Sur la détermination de l'acidité urinaire ; L. GRIMBERT et **J. MOREL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. **289-296** et p. **337-344** ; **3** et **4.1912**).

Sur la détermination de l'acidité urinaire ; L. GRIMBERT et **J. MOREL** (*C. R.*, t. **154**, p. 378 ; 2.1912). — Si on dose l'acidité urinaire en se servant de phtaléine comme indicateur, la neutralité est atteinte quand on a transformé le phosphate monosodique en phosphate disodique ; il y a toutefois encore une valence acide non neutralisée ; la neutralité absolue corresp. à la transf. du phosphate monosodique en phosphate trisodique. Mais cette acidité théorique ne doit pas entrer en ligne de compte en biologie. Aussi divers auteurs ne la déterminent par des procédés indirects (proc. Maly-Denigès et proc. Jégon) que pour en déduire par le calcul l'acidité réelle, c'est-à-dire celle qui correspond à la transf. de PO^4NaH^2 en PO^4Na^3H et qu'on obtiendrait directement par le titrage à la phtaléine si la présence des sels d'AzH^4 de l'urine ne venait retarder le terme du virage et si les sels de Ca agissant sur

le phosphate monosodique n'apportaient une perturbation dans le dosage, sans doute par suite de la réaction $2PO^4NaH^2 + 3CaCl^2 = (PO^4)^2Ca^3 + 2NaCl + 4HCl$. On peut remédier à la première cause d'erreur en faisant suivre le titrage à la phtaléine d'un dosage d'NH^3 par le procédé Ronchèse au formol. Le nombre de cmc de NaOH versés dans la seconde opération, divisé par 3, donnera le nombre de dixièmes de cmc. qu'il faudra retrancher du premier résultat pour corriger l'effet retardateur des sels d'NH^4. — En se débarrassant des sels de Ca par l'oxalate de Na on élimine la seconde cause d'erreur. ARTHUS.

Détermination de l'acidité urinaire; **L. GRIMBERT** et **J. MOREL** (*C. R. Soc. biol.*, p. 179-181; 2.1912). — On peut distinguer l'acidité réelle de l'urine (c'est celle qui est donnée par un simple titrage acidimétrique en présence de phénolphtaléine) et l'acidité absolue (on a fait observer que l'acidité urinaire étant due en majeure partie aux phosphates monométalliques, la neutralisation ne donne qu'une acidité apparente, puisque cette neutralisation est acquise dès que les phosphates monométalliques sont transf. en phosphates dimétalliques; or, ces derniers possèdent encore un H basique, donc théoriquement acide. On a proposé diverses méthodes pour obtenir l'acidité absolue ainsi comprise). — Les auteurs de cette note font remarquer que le titrage acidimétrique donnerait l'acidité utile, réelle de l'urine, si elle ne comportait deux erreurs dues à la présence des sels d'Am et de Ca, les 1ers retardant le virage de neutralisation, les seconds augmentant l'acidité par suite sans doute d'une réaction telle que la suivante : $2PO^4NaH^2 + 3CaCl^2 = (PO^4)^2Ca^3 + 2NaCl + 4HCl$. On peut remédier à la 1re erreur en faisant suivre le titrage à la phtaléine d'un dosage d'Am par le procédé Ronchèse au formol. Le nombre de cc. de NaOH versé dans cette seconde opération divisé par 3 donnera le nombre de 1/10 de cc. qu'il faudra retrancher du premier résultat pour corriger l'effet retardateur des sels d'Am. — On se débarrasse des sels de Ca par l'oxalate de K. En faisant suivre ce dosage d'un dosage de P^2O^5 par les méthodes ordinaires, on peut comme par les procédés Maly-Denigès et Jegou déterminer l'acidité absolue, l'acidité phosphatique et l'acidité organique. ARTHUS.

Sur le dosage des lipoïdes dans les tissus et les organes animaux; **Er. GÉRARD** (*C. R. Soc. biol.*, p. 17-18; 1.1912).

Le dosage des lipoïdes des organes ; H. ISCOVESCO (*C. R. Soc. biol.*, p. 225-227; 2.1912). — Discussion à propos des procédés de dosage des lipoïdes et à propos même de la définition des lipoïdes. Le mot lipoïdes ne s'applique pas à 1 ou à 2 substances, mais à un grand groupe de substances, équivalant au groupe des protéines ou au groupe des hydrates de carbone. C'est tout ce qui est soluble dans les solvants des graisses : phosphatides, cholestérine ou graisses proprement dites. Les tissus animaux et les cellules sont constitués par 3 groupes de substances : les protéines, les hydrates de carbone, les lipoïdes. On ne peut doser directement aucun de ces groupes; on doit se contenter du dosage de N pour les protéines, de celui du pouvoir réducteur pour les hydrates de carbone, des produits de saponification pour les lipoïdes. L'éther ne peut extraire que environ 50 0/0 des lipoïdes des organes ou tissus. En se servant successivement de solvants différents, on en peut extraire 90 à 95 0/0. Sans doute l'extraction des lipoïdes entraîne des impuretés; mais ce fait est général en chimie et le glycogène n'est jamais obtenu pur par première extraction.

ARTHUS.

Sur le dosage précis de la cholestérine dans le sérum du sang normal ; Er. GÉRARD (*C. R. Soc. biol.*, p. 168-169; 2.1912. — 100 cc. de sérum additionnés de sable sec sont desséchés à 100°; le résidu absolument sec est épuisé 12 h. au Soxhlet par l'éther anhydre. L'extrait éthéré provenant de la dist. est saponifié par KHO alcoolique; après quoi, on fait passer CO^2 dans la liqueur alcoolique. Celle-ci est évaporée à siccité en présence de sable lavé et le tout est épuisé par l'éther anhydre. Par évaporation des sol. éthérées, on obtient l'insaponifiable (cholestérine et impuretés), qui est visqueux à 80°, demi solide à T ordinaire. On fond ce mélange impur avec l'anh. benzoïque à 150-160°. La masse éthérifiée est reprise par l'alcool à 96° bouillant, lequel abandonne par refroidissement le benzoate de cholestéryle à peu près insoluble dans l'alcool froid; on le dessèche à 100° et on pèse. En opérant ainsi, on recueille toute la cholestérine du sérum sanguin: 1 litre de sang normal en contient de 0gr,46 à 0gr,53. ARTHUS.

A propos du dosage de la cholestérine. Réponse à M. Gérard; A. GRINGANT (*C. R. Soc. biol.*, p. 227-228; 2.1912.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 12 JUILLET 1912.

Présidence de M. HANRIOT, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. JARVIS, Pharmacien de 1re classe, Pharmacie Swan, 12, rue de Castiglione, à Paris.

Est nommé membre non résidant :

M. G. CHAUMRON, licencié ès sciences, 33, boulevard de la République, à Versailles.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. AUBERT, chimiste, 12, rue de Lesdiguière, à Paris, présenté par MM. HANRIOT et VALEUR ;

M. P. ROGER-JOURDAIN, 22, rue Eugène-Flachat, à Paris, présenté par MM. H. LE CHATELIER et M. GUICHARD ;

M. J. DELPECH, Ingénieur chimiste, licencié ès sciences, 31, boulevard de Port-Royal, à Paris, présenté par MM. FLORENTIN et M. PELLETIER.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique, de MM. P. DUTOUR et M. DUBOUX.

Les Nouveautés chimiques pour 1912, de M. C. POULENC.

La Revue générale de Chimie pure et appliquée, de Jaubert.

M. LE PRÉSIDENT informe la Société de la perte qu'elle vient d'éprouver par suite de la mort de M. J. Chatin et de M. Osmond.

La Société Industrielle du Nord de la France informe la Société Chimique de France qu'un prix de 500 francs, offert par M. Em. Rousset, auquel la Société Industrielle joindra une médaille, est destiné à récompenser le meilleur mémoire sur la détermination de la constitution du noir d'aniline.

Détermination du poids atomique de l'uranium.

M. Lebeau a déjà montré, dans une communication antérieure, que le nitrate uranique $(NO^3)^2,UO^2 2H^2O$ ne saurait être considéré comme un véritable hydrate salin. Ce composé peut séjourner pendant plusieurs semaines dans le vide en présence d'anhydride phosphorique ou de potasse fondue sans subir de variations de poids. Il peut être choisi pour une détermination du poids atomique de l'uranium en raison de cette stabilité remarquable et de sa composition rigoureusement connue. Le poids atomique a été déduit du poids moléculaire de UO^2 résultant du rapport entre un poids exact de ce nitrate uranique et celui de l'oxyde uraneux provenant de sa réduction par l'hydrogène.

Cette réduction doit être effectuée à la température de 1100° pour donner un produit de composition constante. La couleur de l'oxyde est alors d'un brun chamois et non noire comme on l'admet quelquefois à tort. La couleur noire est toujours l'indication d'une réduction insuffisante. Elle paraît être celle d'un oxyde intermédiaire dont l'existence avait été admise par Péligot, puis niée par Zimmermann. Il n'apparaît pas que les expériences de ce dernier savant soient réellement concluantes. En prenant les précautions les plus minutieuses, l'auteur a obtenu une série de résultats très concordants desquels on peut conclure que le poids atomique de l'uranium est très voisin de 238,5.

M. Lebeau ajoute qu'en étudiant les conditions les plus précises du dosage de l'uranium, il a dû faire quelques expériences sur les oxydes. Ayant voulu préparer de l'oxyde uraneux cristallisé par le procédé de Ditte (action de la chaleur sur l'oxyde vert additionné de quelques gouttes d'acide fluorhydrique), il a constamment obtenu l'oxyde vert initial, mais parfaitement cristallisé. La perte de poids attribuée par Ditte à un départ d'oxygène est due à une volatilisation d'un composé fluoré uranique volatil.

Sur la présence normale du manganèse dans les animaux.

MM. Gabriel Bertrand et F. Medigreceanu ont recherché et dosé le manganèse dans le sang et dans les organes d'un grand nombre

d'animaux appartenant aux différents groupes de la série zoologique. Ils en ont rencontré d'une manière constante.

Le sang chez les vertébrés est extrêmement pauvre : moins d'un dixième et même généralement d'un vingtième de milligramme par litre, contenu principalement dans le plasma.

Parmi les organes des vertébrés, le foie et les reins se font particulièrement remarquer par leur richesse relative (plusieurs milligr. par kil.), bien qu'ils viennent après les poils, les ongles et les cornes (jusqu'à 10 fois plus riches environ). Les muscles, le tissu nerveux et les poumons sont, au contraire, très pauvres (quelques centièmes à quelques dixièmes de milligr. par kilog.).

Les auteurs ont également trouvé du manganèse dans la bile, dans le lait et dans les œufs. Dans ces derniers, le métal est accumulé dans le blanc.

Chez les vertébrés, les mammifères sont les moins riches. C'est parmi les invertébrés, surtout chez certains mollusques, que l'on trouve les proportions les plus élevées de manganèse.

Les auteurs pensent que l'existence constante et la répartition remarquable du manganèse dans les organes sont de nature à faire attribuer à ce métal, contrairement à l'opinion générale des physiologistes, une place importante à côté des autres éléments catalytiques de la matière vivante.

Sur la phénylhydrazone de l'aldéhyde maléique.

M. R. Marquis rappelle qu'il a autrefois préparé une phénylhydrazone de l'aldéhyde maléique, dont le point de fusion (au bloc Maquenne) était de 236-237°.

Or, tout récemment, MM. Wohl et Mylo ont décrit le même produit comme brunissant vers 175° et fondant avec décomposition vers 198-199°.

Après un échange de correspondance et comparaison des deux produits, MM. Wohl et Mylo, ainsi que M. Marquis, se sont convaincus que ces deux produits étaient identiques ; la différence des points de fusion ne provenant que des manières différentes dont ils étaient pris.

M. Marquis exprime le vœu qu'une entente internationale unifie les méthodes de détermination des points de fusion.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

Séance du 12 Juin 1912.

Présidence de M. Guntz, *Président.*

M. Guntz conteste les conclusions d'un mémoire de MM. Vanino et Paula Sachs et, en montrant les causes d'erreur des expériences de ces auteurs, prouve que le sous-fluorure d'argent est un composé bien défini.

MM. P. Th. Muller et R. Romann ont poursuivi leurs études sur l'action homoionique en solutions diluées. D'après Nernst, la solubilité dans l'eau d'un sel peu soluble diminue en présence d'un homoionique et, d'après Noyes, elle augmente en présence d'un hétéroionique.

L'isomérie introduit-elle entre deux ions une différence suffisante pour qu'au point de vue solubilité, les deux ions puissent être considérés comme des individus différents?

Nous avons montré (*Bull. Soc. chim.* 1911-1912) que deux ions présentant l'isomérie de chaîne en série grasse ainsi que deux ions isomères optiques se comportent comme des individus différents. Ce dernier cas concernant, nous semble-t-il, des ions aussi semblables qu'il est possible sans être identiques, des ions qui présenteraient une isomérie moins subtile se différencieraient *à fortiori*.

Nous nous en sommes encore assurés dans le cas de l'isomérie de position :

Après avoir établi que des trois toluylates d'argent isomères *o*, *m* et *p* c'est l'isomère para qui est le moins soluble dans l'eau, nous avons déterminé la solubilité à 25° du paratoluylate d'argent dans l'eau pure et successivement dans des solutions de mêmes concentrations d'ortho, de méta et de paratoluylates de sodium.

Nous avons trouvé que la solubilité du paratoluylate d'argent diminue nettement en présence du paratoluylate et augmente légèrement en présence de l'ortho et du métatoluylate de sodium.

M. P. Th. Muller montre comment on peut écarter les objections soulevées par M. Colson contre la démonstration de la loi de

la dissociation (*C. R.*, t. 154, p. 1420, 28 mai 1912). M. Colson refuse d'étendre à ce cas particulier la démonstration que van t'Hoff a imaginée pour les équilibres homogènes en général, sous le prétexte que l'on ne saurait faire sortir le gaz (iodhydrique, par ex.) de l'enceinte aux équilibres avec sa pression partielle, ce gaz subissant aussitôt une certaine dissociation.

Il est aisé d'éviter l'objection, et cela de deux façons :

1° Par l'emploi d'un catalyseur approprié qui empêcherait la dissociation lors de l'extraction. On sait en effet que la vapeur du chlorure d'ammonium est susceptible d'exister, à la même température, à l'état de molécule intacte, si elle est parfaitement privée d'humidité et à l'état de dissociation, s'il y a une trace de vapeur; d'eau. Du moment qu'on peut empêcher la dissociation du chlorure d'ammonium, l'argument est valable pour toutes les vapeurs.

2° En faisant l'opération thermodynamique à une température suffisamment basse pour que les réactions soient lentes à s'accomplir; le séjour dans le récipient aux équilibres sera aussi long qu'il le faudra, mais pendant la sortie, le gaz ne se dissociera pas sensiblement.

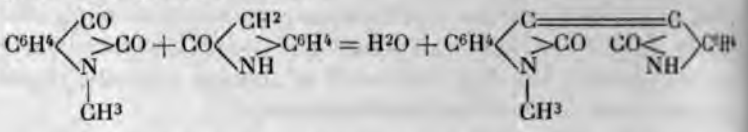
Que l'on se serve de l'un ou l'autre procédé on pourra diriger la transformation d'une manière réversible.

M. Colson s'appuie sur les anciennes expériences de Lemoine (1877) pour étayer sa manière de voir, il néglige de citer les expériences plus récentes de Bodenstein (*Zeit. physik. Ch.*, t. 22, p. 1, 1897). faites sur des mélanges de gaz iodhydrique et hydrogène et qui concordent d'une façon satisfaisante avec la formule générale de l'équilibre isotherme de van t'Hoff et Le Châtelier.

M. A. Wahl et P. Bagard, poursuivant l'étude de l'isoindigotine ont condensé l'oxindol avec l'isatine en milieu alcalin et ont obtenu un produit blanc peu soluble dans les dissolvants et qui par ébullition avec HCl concentré fournit de l'isoindigotine. De même la réduction de l'isoindigotine par le zinc et l'acide acétique fournit un composé blanc cristallisé dont l'étude n'est pas terminée.

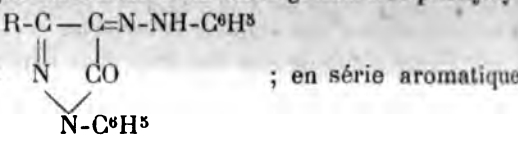
La maison Kalle a breveté récemment la préparation de l'écarlate de thioindigo par la condensation de l'oxindol avec la thioisatine (dicéto-2.3-dihydrothionaphtène). Il en résulte que la thioisatine a réagi d'une manière différente de celle de l'isatine. On peut se demander si cette différence ne tient pas l'atome d'hydrogène fixé à l'azote, que renferme l'isatine, et qui ne se retrouve pas dans son analogue sulfuré. Or, lorsqu'on condense la N-méthylisatine avec l'oxindol, le composé cristallisé que l'on obtient ressemble,

par ses propriétés, à l'isoindigo et non à l'indirubine. La réaction paraît donc pouvoir s'écrire :

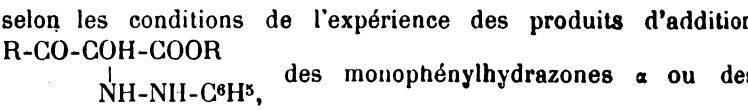


MM. Wahl et Doll ont généralisé l'action des vapeurs nitreuses sur les éthers β-cétoniques aliphatiques et cycliques, et ont réussi à préparer de cette manière les *propionyl-*, *butyryl-* et *heptylglyoxylate d'éthyle*, les *benzoylglyoxylates de méthyle, de propyle, d'isobutyle* et *l'anisoylglyoxylate de méthyle*. Tous ces composés sont des liquides jaunes mobiles, plus lourds que l'eau, de propriétés réductrices et distillant sans décomposition dans le vide à une température très voisine de celle des éthers β-cétoniques correspondants. Ils se combinent à l'eau avec énergie pour donner des hydrates dont les représentants cycliques cristallisent en général bien.

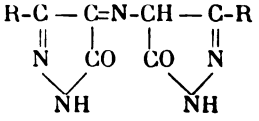
Les dérivés résultant de l'action des réactifs de la fonction cétone sont nombreux. L'hydroxylamine donne toujours des monoximes α, la phénylhydrazine fournit en série grasse des phénylhydrazopyrazolones



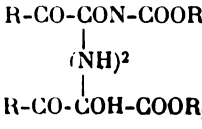
; en série aromatique selon les conditions de l'expérience des produits d'addition



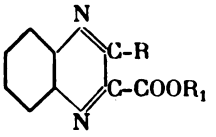
des monophénylhydrazones α ou des phénylhydrazopyrazolones. L'action de l'hydrate d'hydrazine est assez singulière et conduit dans le cas des produits acycliques et des benzoylglyoxylates en milieu alcoolique aux acides rubazoniques correspondants :



en milieu acétique les éthers cycliques réagissent très différemment et fixent simplement l'hydrazine de la manière suivante :



Les éthers dicétoniques se condensent également avec les orthodiamines et donnent ainsi naissance à des dérivés de la quinoxaline :



enfin ils additionnent les éthers β-cétoniques sous l'influence de la pipéridine pour donner des corps cristallisés.

MM. V. Grignard et E. M. Bellet ont essayé d'appliquer à la série cyclanique les méthodes de synthèse des nitriles découvertes par l'un d'eux.

Mais tandis que dans les séries grasses et aromatiques, l'action du chlorure de cyanogène sur les dérivés organo-magnésiens conduit aux nitriles, la même réaction en série cyclanique paraît conduire au dérivé chloré, le chlorure de cyanogène réagissant dans cette série comme le bromure et l'iodure de cyanogène dans les autres.

En présence de ce résultat négatif, ils ont essayé l'action du cyanogène lui-même et, dans ce cas, la réaction conduit bien aux nitriles.

Cette méthode de synthèse est particulièrement intéressante dans la série cyclanique où la méthode au cyanure de potassium ne peut s'appliquer.

Le nitrile de l'acide hexahydrobenzoïque, déjà obtenu par N. Demjanow, a été ainsi préparé avec un rendement de 50 0/0, ainsi que les nitriles des trois acides méthyl-hexahydrobenzoïques.

Le dérivé *ortho* est un corps liquide, incolore, bouillant sans décomposition à 79-81° sous 16 mm. Il possède fortement l'odeur caractéristique des nitriles de la série grasse. Le rendement est de 40 0/0.

Le dérivé *méta* est liquide, incolore bouillant à 86-87° sous 16 mm. Possède la même odeur forte et pénétrante. Le rendement atteint 60 0/0.

Enfin, l'isomère *para* possède les mêmes propriétés physiques que les isomères ortho- et méta. Il bout à 85-87° sous 18 mm. Le rendement est de 40 0/0.

Ces nitriles sont très stables ; par chauffage au bain-marie avec la potasse alcoolique à 40 0/0, la saponification n'est totale qu'au bout de plusieurs jours.

Enfin, cette même réaction appliquée au magnésien du chlorhydrate solide du pinène français conduit au nitrile de l'acide camphane-carbonique. C'est dans ce cas l'isomère gauche qui est obtenu. Il fond à 155-157° et possède une odeur légèrement camphrée.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 6 JUILLET 1912.

Présidence de M. HÉRISSON-LAPARRE, *vice-président.*

M. A. MAILHE a préparé les dérivés nitrés de l'oxyde de diphénylène, $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}C^6H^4 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix}$ obtenu par la méthode de Sabatier et Mailhe à l'aide de la thorine. Le dérivé mononitré, fond à 175° et est en aig. incolores. Le dérivé dinitré f. à 240° ; le dérivé tétranitré f. à 168° et l'hexanitré à 135°. Dans l'acide sulfurique fumant, ce dérivé hexanitré se transforme à chaud en un dérivé disulfoné fondant à 215°.

Le dérivé mononitré, réduit par le fer et l'acide chlorhydrique, donne l'oxyde de diphénylène-amine $\begin{matrix} C^6H^4\text{—}C^6H^3NH^2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix}$ qui se laisse diazoter facilement. Le diazo, copulé avec les amines et les phénols et dérivés des phénols, conduit à des matières colorantes azoïques. Sauf celui que l'on obtient avec le phénol, les autres colorants ont été obtenus ainsi pour la première fois.

Poursuivant l'étude des dérivés phénoliques obtenus avec la thorine, l'auteur a préparé : avec l'oxyde de métacrésyle, le dérivé mononitré qui cristallise difficilement et fond à 48° — le dérivé dinitré f. à 132° — Avec l'oxyde de paracrésyle, il y a tendance à la formation du dérivé hexanitré en aiguilles jaunes f. à 84° (isolé avec M. Murat). Avec l'oxyde d'orthocrésylène, il a obtenu le dérivé mononitré f. à 108°, qui se change dans l'amine $\begin{matrix} CH^3 & CH^3 \\ C^6H^3\text{—}C^6H^2\text{—}NH^2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix}$, donnant une coloration rouge violacée fugace

avec le chlorure de chaux, puis le dérivé dinitré, f. 170°. Enfin le paracrésylène fournit le dérivé mononitré f. à 130°. L'auteur poursuit l'étude de ces dérivés nitrés et de leurs produits de réduction.

M. G. Forgeot fait connaître une nouvelle méthode de dosage des iodures et des bromures séparés ou mélangés :

Si l'on essaie de généraliser la méthode chlorurométrique de Mohr, en l'appliquant au dosage des iodures ou des bromures solubles, on n'obtient pas de bons résultats, surtout dans le cas des iodures.

L'auteur attribue cet insuccès à l'état colloïdal de l'iodure et du bromure d'argent formés. Ces corps se présentant ainsi avec une surface d'adsorption énorme, retiendraient de l'iodure ou du bromure solubles, et empêcheraient ceux-ci de réagir sur le chromate d'argent qui se forme à l'endroit où tombe la goutte de liqueur titrée d'argent.

On obtient en effet de très bons résultats si l'on ajoute à l'iodure ou au bromure à titrer un électrolyte sans action chimique (du nitrate de potassium par exemple), dans le but de floculer l'iodure ou le bromure d'argent, au fur et à mesure de leur formation, et si l'on se sert de l'arséniate de sodium comme indicateur.

Avec une légère modification, la méthode peut même s'appliquer au dosage des iodures et des bromures mélangés :

Une solution d'iodure et de bromure, additionnée d'une quantité suffisante de nitrate de potassium solide, et traitée par une liqueur d'argent donne d'abord un précipité d'iodure d'argent puis, quand il ne reste plus d'iodure en solution, du bromure d'argent.

Pour saisir le moment où cesse la précipitation de l'iodure et où commence celle du bromure, l'auteur indique de faire des touches en portant des gouttes de la solution sur des gouttes d'un mélange d'iodate de potassium, d'acide acétique et d'empois d'amidon. Le volume de liqueur d'argent employé au moment où ces gouttes cessent d'être colorées en bleu-violacé indique la quantité d'iodure.

En ajoutant à la solution de l'arséniate de sodium, puis en continuant à verser de la liqueur d'argent jusqu'au moment où se produit la coloration brune de l'arséniate d'argent, on dose la quantité de bromure.

Cette méthode fournit des résultats très précis si l'iodure n'est pas en quantité trop minime. Dans ce dernier cas, on peut faire une correction en tenant compte de la concentration d'iodure

nécessaire pour colorer visiblement le réactif iodate-amidon. Cette correction est personnelle. Pour l'auteur, la concentration de l'ion iode doit être de 0gr,000015 par centimètre cube de solution.

MM. Aloy et Brustier ont poursuivi leurs recherches sur la production de terpènes par catalyse du bornéol au moyen de divers oxydes métalliques. La thorine est le catalyseur de choix et provoque une transformation intégrale. A la température de 350° il se produit une grande quantité de pinène. La catalyse du géraniol sur la thorine à la même température donne naissance à des terpènes cycliques.

Les auteurs ont appliqué au thymol la méthode de MM. Sabatier et Mailhe pour la préparation des oxydes mixtes des alcools et des phénols et des oxydes mixtes phénoliques : En dirigeant sur de la thorine vers 400-420° des vapeurs de thymol dissous dans l'alcool éthylique on obtient, après rectification et séparation du thymol par la soude, un liquide bouillant vers 225° identique au thymate d'éthyle préparé par M. Jungfleich.

Lorsque l'on fait passer sur la thorine à 400-420° des vapeurs de thymol seul ou mieux des vapeurs de thymol dissous dans le benzène, on obtient après séparation du thymol et du benzène un liquide à point d'ébullition très élevé constitué par l'oxyde de thymyle. La même expérience, répétée avec le mélange de thymol et de phénol dissous dans le benzène, donne naissance à un liquide de composition complexe dans lequel les auteurs cherchent à séparer les oxydes de phényle et de thymyle et l'oxyde mixte de phényle et de thymyle.

MM. P. Sabatier et Murat ont pu réaliser l'hydrogénation régulière des deux diphényléthanes. Le dibenzyle ou diphényléthane symétrique se transforme très facilement par un seul passage sur le nickel à 160° en dicyclohexyléthane -α.β bouillant à 270-271° (corrr.).

Le diphényléthane-α.α, préparé par les auteurs par déshydratation du méthyldiphénylcarbinol et hydrogénation ménagée du diphényléthène-α.α, obtenu, est transformé sur le nickel, d'abord en phénylcyclohexyléthane -αα bouillant à 264-265°, puis en dicyclohexyléthane-αα bouillant à 256-257° (corr.).

MM. P. Sabatier et Murat ont entrepris de la même manière la préparation des 4 dicyclohexylpropanes prévus par la théorie. Le dicyclohexylpropane-αγ ou symétrique est obtenu par hydrogéna-

tion directe sur le nickel de la diphénylpropanone (issue du dédoublement pyrogéné de l'acide phénylacétique). Il bout à 290° (corr.). Le dicyclohexylpropane-αβ est obtenu par hydrogénation directe sur le nickel du diphénylpropane-αβ bouillant à 280-282° (corr.), obtenu lui-même en déshydratant le méthylphénylbenzylcarbinol et soumettant à une hydrogénation modérée le diphényléthylène obtenu. Il bout à 270-272° (corr.) et comme son isomère est inattaqué à froid par le mélange sulfonitrique. Les auteurs terminent la préparation des deux autres isomères.

MM. P. Sabatier et Murat ont vérifié les constantes physiques de l'hexahydroparacymène ou paramenthane que beaucoup d'auteurs indiquent comme bouillant à 179°. Obtenu par hydrogénation directe du paracymène sur le nickel il bout exactement à 167°-168° (corr.) et a un pouvoir réfringent théorique. Ils ont trouvé que le *métamenthane* issu de l'hydrogénation du sylvestrène a exactement le même point d'ébullition mais est dextrogyre.

Le sabinène, hydrogéné sur le nickel, à 210-220°, fournit seulement du paramenthane, inactif. Hydrogéné soigneusement sur le cuivre, il fournit un dihydrure violemment attaqué par le mélange sulfonitrique, bouillant à 167-169°. L'action positive du brome et la valeur du pouvoir réfringent conduisent à admettre qu'il y a eu suppression de la liaison interne du noyau du sabinène et maintien du caractère éthylénique. Cette étude est poursuivie.

MM. P. Sabatier et A. Mailhe ont préparé un certain nombre d'oxydes mixtes des phénols, à l'aide de la thorine dont ils ont montré les premiers la puissante action catalytique.

Avec le phénol et le naphtol α, ils ont obtenu l'oxyde $C^6H^5O.C^{10}H^7\alpha$, f. à 54°.

Avec le phénol et le naphtol β, ils ont obtenu l'oxyde $C^6H^5OC^{10}H^7\beta$, f. à 46°.

Ce sont des corps à odeur très agréable se rapprochant du géranium et de la rose.

Avec le paracrésol et le naphtol α, il se forme : 1° de l'oxyde de paracrésyle f. à 50°, 2° de l'oxyde de paracrésylène ; 3° de l'oxyde mixte de paracrésylène et naphtylène α, f. à 155°, et un liquide incristallisable.

Avec le paracrésol et le naphtol β, on obtient encore de l'oxyde de paracrésyle en abondance puis, par des séparations fractionnées nombreuses effectuées à l'aide de l'alcool et de l'éther, on isole deux oxydes de dinaphtylène, l'un f. à 155°, qui est le dérivé αβ,

l'autre à 218° et qui est vraisemblablement le dérivé ββ ; ce dernier se produit exclusivement lorsqu'on dirige du naphtol β en solution dans l'alcool sur la thorine. Enfin, un dernier composé f. à 205° est isolé et constitue l'oxyde mixte de naphtylène β et de paracrésylène. Ces divers oxydes présentent des colorations différentes lorsqu'on les traite par SO^4H^2.

Les auteurs poursuivent l'étude des différents oxydes mixtes. Ils ont trouvé aussi que le carvacrol donne l'oxyde de carvacryle, le xylénol 1.3.4 l'oxyde de xylénélyle f. à 162° et l'oxyde de xylénol bouillant à 310-315° à la pression normale.

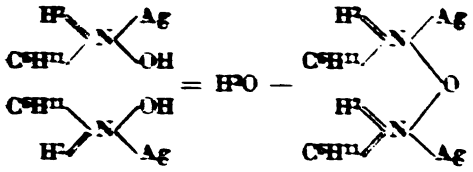
M. Amouroux a étudié l'action de la cyclohexylamine sur les solutions de sels métalliques. Cette étude a confirmé ce qu'avaient établi les réactions antérieures de ce corps — à savoir la disparition complète du caractère aromatique. — Vis-à-vis des solutions de sels métalliques cette amine a fonctionné d'une façon analogue à l'ammoniaque. Néanmoins, l'action sur le NO^3Ag a permis à l'auteur d'isoler un composé nouveau. L'amine $C^6H^{11}NH^2$, ajoutée goutte à goutte à une solution sensiblement N/10 de NO^3Ag donne d'abord un précipité d'AgOH lequel se dissout dans un excès de réactif. Si la base n'est plus ajoutée en excès mais goutte à goutte, l'hydrate disparaît et le tube se remplit d'un précipité cristallin blanc qu'un excès d'amine solubilise à nouveau. Ce précipité qui n'a pas d'équivalent dans l'action des alcalis sur le NO^3Ag se présente sous la forme de paillettes à éclat micacé, très soluble dans H^2O, l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé il fond à 97-99° puis à 150°, déflagre en se décomposant et donnant un dépôt d'argent métallique.

Avant d'être soumis à l'analyse, ce corps a été reproduit de la manière suivante. De l'hydrate d'argent, récemment précipité et soigneusement lavé a été mis en suspension dans l'eau et dissous par addition de la quantité suffisante de cyclohexylamine. Si à cette dissolution d'AgOH dans l'amine on ajoute un peu de NO^3H, il se produit un précipité cristallin blanc facile à identifier avec le composé précédemment obtenu. L'analyse de ce corps lui assigne la formule $NO^3Ag.C^6H^{11}NH^2$ et sa formation peut s'expliquer ainsi :

$$AgOH + C^6H^{11}NH^2 = \begin{matrix} H^2 \\ C^6H^{11} \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} Ag \\ OH \end{matrix}$$

Deux molécules de ce corps perdent une molécule d'eau, en don-

nant un composé analogue à l'oxyde d'argent ammoniacal :



sur lequel l'acide azotique donne en réagissant à raison de deux molécules

$$H^2O + 2NO^3Ag + 2C^6H^{11}NH^2 = H^2O + 2(C^6H^{11}NH^2, NO^3Ag)$$

L'auteur se propose de continuer ces recherches et de voir si les autres alcalis de la série grasse peuvent donner des composés analogues.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 118. — Sur le sous-fluorure d'argent ; par M. GUNTZ.

(3.7.1912)

Dans un travail récent sur le fluorure et le sous-fluorure d'argent (1), MM. L. Vanino et Paula Sachs terminent leur mémoire en disant : « D'après nous et les recherches précédentes, le sous-fluorure supposé de Guntz est un mélange d'argent — qu'on a ajouté dans la préparation et qui reste inaltéré — et de fluorure mélangé à de l'oxyde d'argent ».

Je vais cependant facilement prouver que le sous-fluorure d'argent est bien un composé défini en montrant les causes d'erreur du travail de ces savants.

1° Page 625. Les auteurs n'ont pu obtenir l'hydrate $AgF.2H^2O$ obtenu par Frémy, Pfaundler et moi-même (2).

Cela tient tout simplement à ce que les auteurs ont opéré en solution fortement acide : la solution neutre de fluorure d'argent donne toujours des cristaux de l'hydrate $AgF.2H^2O$, les solutions

(1) *Zeit. anal. chem.*, année 50, fasc. 10, p. 623.
(2) *Ann. phys. chim.* (6), t. 3, p. 18 ; 1884.

acides au contraire suivant leur teneur en HF donnent $AgF.2H^2O$, $AgF.H^2O$, des cristaux mixtes instables de ces deux composés et même du fluorure d'argent anhydre.

2° Page 627. Les auteurs n'ont pu réussir la préparation de Ag^2F par électrolyse et n'ont obtenu que de l'argent métallique. Cela tient simplement qu'ils ne se sont pas placés dans les conditions qui découlent de mes expériences, c'est-à-dire emploi d'une solution saturée neutre de fluorure d'argent chauffée au-dessus de 50° soit par l'action du courant employé, soit par une source extérieure. Une solution étendue, au contraire, ne donne à toute température que de l'argent métallique.

MM. Vanino et Paula Sachs en reprenant également mes expériences sur la décomposition du sous-fluorure d'argent par l'eau ont trouvé, pour le rapport de l'argent soluble à l'argent insoluble, les nombres 1,41 et 1.50 au lieu de l'unité comme le veut la formule Ag^2F :

$$Ag^2F + nH^2O = Ag + AgF + nH^2O$$

Cela tient à ce que les auteurs n'ont pas débarrassé suffisamment leurs cristaux de l'eau mère où ils ont pris naissance ; pour le prouver, je n'ai qu'à citer, sans parler de mes propres expériences, d'autres auteurs qui en opérant avec soin ont obtenu des résultats identiques aux miens.

C'est ainsi que MM. Lothar Wöhler et G. Rodewald (1), ayant trouvé dans diverses préparations une teneur constante en argent égale à 91.72, tandis que la théorie exige pour Ag^2F le nombre 91,84, en ont déduit que Ag^2F était un composé bien défini.

C'est à une conclusion identique que M. Kurt Eisenreich (2) est arrivé en dosant dans Ag^2F le rapport de l'argent insoluble à l'argent soluble obtenu en traitant ce composé par l'eau. Il a trouvé dans 3 expériences faites sur 3 produits différents les nombres :

1.007 1.005 1.012

qui sont conformes à la théorie et bien différents des résultats de MM. Vanino et Paula Sachs.

Enfin une expérience simple prouve que le sous-fluorure d'argent n'est pas un mélange de $Ag + AgF + AgOH$ comme l'admettent MM. Vanino et Paula Sachs.

(1) Lothar Wöhler et G. Rodewald, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 61, p. 54 ; 1909.
(2) Kurst Eisenreich, *Zeit. Phys. Ch.*, t. 76, p. 700 ; 1911.

Il suffit pour le montrer de traiter ce produit par une solution neutre de NaCl :

$$NaCl + Ag^2F = NaF + Ag + AgCl$$

la solution reste neutre ou n'indique qu'une alcalinité négligeable même si Ag^2F contenait encore de l'eau mère; au contraire si l'on avait un mélange de $AgF + Ag + AgOH$, la réaction serait la suivante :

$$AgF + AgOH + Ag + 2NaCl = NaOH + 2AgCl + Ag + NaF$$

et la solution deviendrait fortement alcaline, comme on peut le constater en traitant par NaCl un mélange synthétique de $AgF + AgOH$.

En résumé, de cet ensemble de faits nous pouvons conclure que, contrairement à l'opinion de MM. L. Vanino et Paula Sachs, le sous-fluorure d'argent est un composé bien défini.

N° 119. — Sur une nouvelle détermination du poids atomique de l'uranium; par M. Paul LEBEAU.

(12.7.1912)

Le poids atomique de l'uranium actuellement admis sur les indications de la Commission internationale des poids atomiques est 238,5, nombre déduit par W. Richards et B.-S. Merigold (1) du rapport UBr^4 : 4 AgBr. Malgré l'écart notable entre cette valeur et celles résultant des déterminations antérieures, dont les limites extrêmes étaient 239 et 240, on ne peut mettre en doute la plus grande exactitude de cette dernière évaluation du poids atomique de l'uranium, pour laquelle toutes les précautions les plus minutieuses ont été prises. On doit cependant reconnaître que les difficultés que présentent la préparation du bromure uraneux pur et son analyse rendent cette méthode particulièrement délicate. Elle nécessite une grande habileté expérimentale et ne peut être efficacement utilisée que par des savants ayant, comme W. Richards et ses collaborateurs, une connaissance approfondie de la technique de ces sortes de déterminations. Aussi, tout en admettant la perfection des expériences de ces auteurs, avons-nous pensé qu'il serait intéressant d'examiner, dans le cours de recherches que nous poursuivions sur la chimie de l'uranium, si les propriétés de

(1) W. Richards et B. S. Merigold, *Zeit. anorg. Ch.*, t, 31, p. 235; 1902.

certains composés de ce métal ne permettraient pas une évaluation plus facile de son poids atomique.

L'étude que nous avons faite (1) du nitrate d'uranyle $(NO^3)^2UO^2$ $2H^2O$ a démontré que les 2 molécules d'eau que ce sel renferme doivent être considérées comme étant de l'eau de constitution. On peut donner à ce composé la formule suivante dans laquelle l'uranium est hexavalent : $(NO^3)^2U(OH)^4$ (2). A partir de 100°, ce corps se scinde sans élimination d'eau, en donnant de l'acide azotique et de l'acide uranique $UO^2(OH)^2$, mais à la température ordinaire, sa stabilité est telle qu'il peut être maintenu dans le vide, soit en présence de potasse fondue, soit en présence d'un corps aussi avide d'eau que l'anhydride phosphorique sans subir de variation de poids, même après plusieurs semaines. Ce corps, dont la composition est rigoureusement connue et dans lequel l'uranium est uni à l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, c'est-à-dire à des éléments dont les poids atomiques sont généralement choisis comme base, nous a paru réunir toutes les conditions exigibles pour servir à une telle détermination.

En partant d'un poids déterminé de ce nitrate, on peut, en le réduisant par l'hydrogène, produire la quantité correspondante d'oxyde uraneux. Le rapport $(NO^3)^2UO^2 2H^2O$: UO^2 étant ainsi connu, on en déduit le poids moléculaire de l'oxyde uraneux et, par suite, celui de l'uranium.

Le nitrate d'uranyle a été préparé, soit en partant directement de la pechblende, soit du jaune d'urane de commerce. Après une purification chimique faite avec soin, il a été, en outre, dissous dans de l'eau distillée très pure et soumis à un grand nombre de cristallisations dans des récipients en platine. Nous publierons ultérieurement un mémoire dans lequel nous décrirons en détail nos diverses opérations et nous nous limiterons ici à fournir quelques indications sur la marche suivie pour une détermination.

Le nitrate d'uranyle pur à six molécules d'eau est d'abord desséché sur l'acide sulfurique, puis dans le vide sur l'anhydride phosphorique de manière à perdre environ quatre molécules d'eau. Le produit est ensuite finement pulvérisé et placé dans une nacelle de platine, disposée elle-même dans une autre plus grande. Cette dernière, qui est munie d'un couvercle, est perforée dans ses

(1) P. Lebeau. *C. R.*, t. **154**, p. 1612 et 1808; 1912.

(2) L'hexavalence de l'uranium a été nettement établie par l'existence d'un hexafluorure d'uranium UF^6, composé parfaitement défini, préparé par Otto Ruff et A. Heinzelmann en 1909 (*D. Ch. G.*, t. **42**, p. 495 et *Zeit. anorg. Ch.*, t. **72**, p. 63; 1911).

parois verticales extrêmes, afin d'y permettre le passage des gaz. Les deux nacelles sont alors mises dans un dessiccateur de forme spéciale, portant un robinet à trois voies, destiné à le mettre en communication, soit avec une pompe à mercure Moulin, soit avec un appareil desséchant pour la rentrée de l'air sec.

La pesée du nitrate est faite en plaçant l'ensemble des deux nacelles et du couvercle dans un tube de verre à fermeture rodée. Un autre tube de même volume est disposé sur l'autre plateau de la balance. Les différences de poussées ne portent ainsi que sur les variations des poids utilisés pour chaque essai. Les erreurs en résultant sont évaluées et les nombres que nous donnons plus loin sont les nombres corrigés. On considère le poids du nitrate comme exact lorsque, après plusieurs pesées faites en laissant séjourner la matière dans le vide phosphorique pendant des périodes de dix à vingt-quatre heures, ce poids reste constant.

Pour effectuer la réduction du nitrate, on place les nacelles couvertes sur une lame de platine, légèrement courbée, à laquelle est fixé un fil de ce même métal suffisamment rigide pour permettre de pousser le tout au milieu d'un tube de porcelaine de Berlin chauffé électriquement à l'aide d'un petit four à résistance. Un pyromètre thermo-électrique Le Chatelier donne à chaque instant la température. La réduction à l'état d'oxyde uraneux doit être opérée au-dessus de 1000° pour fournir un oxyde de composition constante. Nous avons toujours chauffé à 1100° et même à 1150°.

Expérience N°	Poids du nitrate $(NO^3)^2UO^2 2H^2O$	Poids de UO^2	Rapport $\frac{(NO^3)^2UO^2 2H^2O}{UO^2}$	Poids moléculaire de UO^2	Poids atomique de l'uranium
1	0,9657	0,6067	1,59172	270,48	238,48
2	1,6038	1,0077	1,59154	270,56	238,56
3	1,8226	1,1451	1,59165	270,51	238,51
4	2,1934	1,3783	1,59136	270,64	238,64
5	2,7473	1,7262	1,59153	270,57	238,57
6	3,9402	2,4755	1,59167	270,50	238,50

L'oxyde ainsi obtenu possède une teinte d'un brun clair et non la coloration noire qu'on a parfois attribuée à tort à l'oxyde uraneux dans ces dernières années. On a soin de modérer l'action de la chaleur au début, afin d'éviter une décomposition trop rapide du nitrate qui entrainerait fatalement des projections. Dans une opération bien conduite, on ne doit voir aucune trace de matière sur

le couvercle des nacelles. On maintient au moins deux heures à 1100°-1150° et on laisse ensuite refroidir sans interrompre le courant d'hydrogène. On pèse, puis on procède à une nouvelle chauffe dans l'hydrogène afin de vérifier si la réduction a été complète. Ainsi se trouve déterminé le poids d'oxyde uraneux provenant d'un poids exactement connu du nitrate $(NO^3)^2UO^2 2H^2O$. Nous avons réuni nos résultats dans le tableau ci-dessus.

Si l'on écarte l'expérience 4, on constate une concordance très satisfaisante entre les cinq autres déterminations. Cette concordance remarquable a pu être atteinte grâce à la simplicité de la méthode choisie et à la stabilité réelle, à la température ordinaire, du nitrate d'uranyle $(NO^3)^2UO^2 2H^2O$. Il nous est permis de conclure, sans qu'il soit nécessaire de s'appuyer ici sur une moyenne, que le nombre 238,5 représente bien la valeur très approchée du poids atomique de l'uranium.

N° 120. — Hydrolyse du maltose par les acides étendus; par M. Ladislas KOPACZEWSKI.

(22.6.1912)

Dans mon travail sur l'hydrolyse du maltose par la maltase (1), j'ai constaté que les acides seuls à des doses relativement très élevées ne sont pas capables d'hydrolyser le maltose; ainsi l'acide chlorhydrique, à la concentration de 1/15 *n* en présence de maltose à 2 0/0 et à la température 39°,5 C se montrait sans action au bout de 3 h. 1/2.

Ce phénomène était si frappant que je ne pouvais pas le laisser, sans l'examiner de plus près.

Dans la littérature on trouve à ce sujet des indications vagues et trop générales pour qu'on puisse s'en contenter; il n'y a pas d'études systématiques et approfondies de la question. Beilstein (2) indique que l'hydrolyse du maltose par les acides étendus est beaucoup plus lente que celle du saccharose. Meissl (3) donne des chiffres plus concrets, il prétend que cette hydrolyse est 5 fois moins rapide que l'inversion du saccharose. Bokorny (4) a constaté

(1) Einfluss verschsiedener Säuren auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase, *Thèse de Fribourg* (Suisse, 1911).

(2) Beilstein, *Handb. d. org. Ch.*, 3e édit., t. 1, p. 1060; 1893.

(3) Meissl, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. 25, p. 125; 1882.

(4) Bokorny, *Chem. Zeit.*, t. 25, p. 502; 1901.

que l'acide [illegible] la concentration de [illegible] le maltose [illegible] presque [illegible] 24 heures.

Les [illegible]

Je ne [illegible]

La [illegible]

[illegible]

Maltose [illegible]

[illegible]

[illegible] différence [illegible]

SÉRIE II. — *Influence des concentrations en acides.*

Maltose, 2 0/0; température, 40° C; durée, 14 heures.

Concentration en acides	Partie hydrolysée par		
	HCl	H^2SO^4	HNO^3
1/2 *n*	39.7 %	26.2 0/0	16.4 0/0
1/4 *n*	23.6	11.7	9.9
1/10 *n*	12.4	2.5	2.3
1/15 *n*	8.8	—	—

SÉRIE III. — *Influence de la température.*

Maltose, 2 0/0; concentrations des acides, 1/10 *n*; durée, 14 heures.

Température	Partie hydrolysée par		
	HCl	H^2SO^4	HNO^3
40° C	12.2 %	2.3 %	2.1 %
60° C	16.8	3.5	3.5
80° C	24.8	4.9	4.1

SÉRIE IV. — *Influence des concentrations du maltose.*

Concentrations en acides, 1/10 *n*; température, 40° C; durée 14 heures.

Concentration en maltose	Partie hydrolysée par		
	HCl	H^2SO^4	HNO^3
2 %	12.2 %	2.5 %	1.1 %
8	18.5	11.5	6.8
25	20.3	17.6	12.5
50	21.7	21.9	18.6

Une expérience faite dans les conditions les plus favorables pour l'hydrolyse du maltose, savoir : maltose 50 0/0, acides à la con-

centration de 1/2 *n*, température 80° C, durée 14 h., a donné les résultats suivants :

HCl	85.6 %
H^2SO^4	72.3
HNO^3	68.5

De ces résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'activité hydrolysante des acides vis-à-vis du maltose dépend de leur dissociation électrolytique, ainsi que l'a démontré Oswald pour l'inversion du saccharose.

2° Les résultats de la deuxième série montrent que l'action des acides dans l'hydrolyse du maltose commence à progresser très rapidement à partir de la concentration de 1/4 *n*.

3° L'hydrolyse du maltose par les acides étendus est proportionnelle à la température.

4° La concentration du maltose joue un rôle important dans l'hydrolyse de ce sucre : plus la concentration est grande, plus rapide est l'hydrolyse. Le rôle de l'acide sulfurique est très particulier : quand on augmente la concentration du maltose, son activité grandit très brusquement.

N° 121. — Oxydation du parathymol. Sur le déhydrodiparathymol ; par MM. H. COUSIN et H. HÉRISSEY.

(12.7.1912)

Le *parathymol* ou méthyl$_1$-isopropyl$_3$-oxy$_4$-benzène a été préparé par E. Guillaumin (1), il y a quelques années. Nos recherches antérieures sur l'oxydation de divers phénols : thymol, eugénol, isoeugénol, carvacrol (2), par le perchlorure de fer et par le ferment oxydant des champignons, nous ont amenés à étudier l'action de ces deux agents sur le parathymol lui-même, qui est un isomère du thymol ordinaire (métathymol) et du carvacrol. D'une façon générale nous avons utilisé, à quelques détails près, la méthode de Guillaumin en vue de la préparation du parathymol qui nous était nécessaire dans ces recherches.

Le parathymol que nous avons obtenu était cristallisé et bouillait à la température indiquée par Guillaumin ; les opérations qui

(1) *Thèses doct. Univ.* (*Pharm.*), Paris, 1909; *Bull. Soc. chim.*, (4), t. VII, p. 340, 1910.

(2) *Bull. Soc. chim.*, (4), t. III, p. 585, 1908 ; (4), t. III, p. 1066, 1908 ; (4), t. VII, p. 661, 1910.

vont suivre ont donc porté sur une matière première de pureté convenable.

Oxydation du parathymol par le perchlorure de fer. — 5 gr. de parathymol sont dissous dans 50 cc. d'alcool à 90° et la liqueur obtenue est mélangée, par une agitation vigoureuse, avec 10 litres d'eau; bien que la solution paraisse complète, on filtre le liquide sur un papier mouillé, puis on l'additionne de 40 cc. de solution officinale de perchlorure de fer (sensiblement à 26 0/0 de Fe^2Cl^6); on laisse le tout au repos à la température du laboratoire ($t = 16\text{-}18°$) pendant 5 à 6 jours; il se forme ainsi un volumineux précipité jaune pâle qui est essoré à la trompe et lavé à l'eau distillée. Ce précipité, qui apparaît au microscope comme formé en grande partie de longs cristaux en aiguilles, est traité encore humide par 400 cc. de solution de soude étendue (Lessive des savonniers, 10 cc.; eau, q. s. pour 400 cc.). Après quelques heures de contact, la liqueur alcaline est filtrée et le filtrat obtenu est additionné de 10 cc. d'acide acétique cristallisable; le précipité qui se forme, d'abord plus ou moins colloïdal, se transforme en quelques jours en flocons composés uniquement d'aiguilles, qu'on recueille, qu'on lave à l'eau et qu'on fait sécher à 30-35°. Le rendement est en moyenne de 1gr,80 pour 5 gr. de parathymol mis en œuvre, soit 36 0/0.

On fait recristalliser le produit dans l'alcool faible; on en dissout 1 gr. dans 25 cc. d'alcool à 95° en présence d'un peu de noir animal; on filtre le liquide alcoolique et on ajoute progressivement 16 à 17 cc. d'eau distillée à la solution limpide maintenue sur un bain-marie bouillant. Par refroidissement, la solution se trouble et le produit cristallise bientôt abondamment. Les cristaux sont essorés, puis desséchés vers 33°.

Le composé obtenu, ou *déhydrodiparathymol.* — car les essais exposés plus loin indiquent qu'il résulte de la soudure de deux molécules de parathymol avec élimination de deux atomes d'hydrogène — se présente sous forme de longues aiguilles incolores.

Il cristallise sans eau, mais il peut retenir quelques traces de cette dernière, même après une longue dessiccation à l'air à 32-33°, jusqu'à poids constant. Voici, à ce point de vue, les résultats obtenus avec trois échantillons provenant de cristallisations différentes; le corps séché à l'air à 32-33° était maintenu à 100-108° jusqu'à poids constant :

Analyse. — I. 0gr,5205 de matière ont perdu 0gr,0055, soit 1.05 0/0. — II. 0gr,3535 de matière ont perdu 0gr,0020, soit 0.56 0/0. — III. Cet échantillon n'a

pas perdu sensiblement de poids dans le vide sulfurique ou dans l'étuve à 100-108°.

Il fond à la température de 96-97° (corr.); porté à une température même supérieure à son point de fusion (vers 115°), il reprend ensuite peu à peu l'état cristallin après refroidissement.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable. Il se dissout facilement dans les lessives alcalines étendues; un excès notable de soude détermine dans de telles solutions la formation d'un précipité; l'addition d'acides le précipite de ces solutions alcalines.

La cryoscopie a été faite dans l'acide acétique sur un échantillon séché pendant longtemps à 32-33°; elle a donné les résultats suivants :

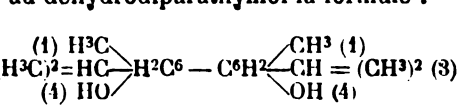
$$M = 39 \times \frac{0,840}{0,125} = 262$$

Acide acétique, 52gr,640; substance, 0gr,4427; A, 0°,125. — Calculé pour $C^{20}H^{26}O^2$: 298.

Voici, d'autre part, les résultats de l'analyse élémentaire effectuée sur un échantillon parfaitement sec :

Analyse. — I. Substance, 0gr,2115; CO^2, 0gr,6220; H^2O, 0gr,1680. — II. Substance, 0gr,2195; CO^2, 0gr,6480; H^2O, 0gr,1720. — Trouvé : C 0/0, 80.23; 80.50; H, 8.82; 8.70. — Calculé pour $C^{20}H^{26}O^2$: C 0/0, 80.53; H, 8.72.

Le déhydrodiparathymol ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer soit en milieu aqueux, soit en solution dans l'alcool absolu. Il contient cependant des groupements phénoliques libres, car, en dehors de sa solubilité dans les alcalis, il peut donner des éthers; nous avons, en particulier, préparé l'éther benzoïque, que nous décrivons plus loin. Ces propriétés permettent d'attribuer au déhydrodiparathymol la formule :



Obtention du déhydrodiparathymol au moyen du ferment oxydant des champignons. — On prépare, comme il a été indiqué ci-dessus, une solution de 5 gr. de parathymol dans 10.000 cc. d'eau. On ajoute à cette solution 20 cc. d'une macération glycérinée de *Russula delica* (champignon frais, 1 gr.; glycérine, 2 cc.) vieille d'environ 30 mois, mais vérifiée très active sur divers phénols, puis on fait passer dans le mélange un courant d'air, au moyen de la trompe. Il se fait très rapidement un trouble, puis un précipité

de plus en plus abondant. Après 4 jours ($t = 18°$), le précipité est recueilli, essoré, lavé et séché ($p = 3^{gr},50$ environ); il est alors traité par 400 cc. de lessive de soude diluée (10 cc. de lessive des savonniers pour 400 cc.). La liqueur alcaline filtrée est additionnée de 10 cc. d'acide acétique cristallisable; il se précipite alors un corps qui cristallise peu à peu et qui, après lavage à l'eau et dessication, pèse environ 1^{gr}, 25. Recristallisé dans l'alcool faible, le produit présente toutes les propriétés du déhydrodiparathymol obtenu avec le perchlorure de fer aqueux.

L'oxydation du parathymol par voie biochimique nous a donc conduits à l'obtention d'un corps identique à celui obtenu par un agent d'oxydation purement chimique. Rappelons que nous avons observé le même fait pour le thymol ordinaire, tandis que les réactions sont différentes quand on opère sur le carvacrol.

En traitant le parathymol par le perchlorure de fer en milieu alcoolique, suivant le procédé qui nous avait donné si facilement le déhydrodiisoeugénol à partir de l'isoeugénol, nous n'avons pas pu obtenir le déhydrodiparathymol pur et cristallisé. Nous avons bien isolé un produit d'oxydation soluble dans la soude, constitué sans doute en grande partie par ce dernier composé, mais le produit est resté liquide, de telle sorte que nous n'avons pas pu l'identifier avec sûreté.

Dibenzoyldéhydrodiparathymol :

$$\begin{array}{r} (1)\ H^3C \\ (3)\ (H^3C)^2{=}HC \\ (4)\ H^5C^6.OC.O \end{array} \!\!> H^2C^6 - C^6H^2 \!\!< \begin{array}{l} CH^3\ (1) \\ CH{=}(CH^3)^2\ (3) \\ O.CO.C^6H^5\ (4) \end{array}$$

On dissout $1^{gr},60$ de déhydrodiparathymol dans 320 cc. d'eau additionnée de 12 cc. de lessive des savonniers; on ajoute ensuite 2 cc. de chlorure de benzoyle et on agite vigoureusement; il se forme rapidement un précipité jaunâtre plus ou moins adhérent aux parois du ballon dans lequel on a fait la réaction; ce précipité, lavé à l'eau et mis en contact avec quelques centimètres cubes d'alcool absolu, se transforme dans l'espace de deux jours en petits cristaux tabulaires incolores qui, au microscope, apparaissent isolés ou groupés en étoile; par recristallisation dans l'éther de pétrole on obtient des cristaux prismatiques plus volumineux.

Le dibenzoyldéhydrodiparathymol fond à 184-185° (corr.); il est soluble dans l'alcool absolu et dans l'alcool à 90°, surtout à chaud, dans l'éther, le chloroforme, et la benzine.

On a déterminé son indice de saponification par traitement au moyen de la potasse alcoolique bouillante.

analyse. — 0gr,362 de matière ont exigé 0gr,0820 KOH (calculé : 0,0800), ce qui correspond à un indice de saponification de 226 (calculé : 221).

En résumé, l'oxydation du parathymol, soit par le perchlorure de fer, soit par le ferment oxydant des champignons, se passe d'une façon tout à fait comparable à celle du thymol sous l'influence des mêmes agents : on obtient, dans les deux cas, des corps de constitution analogue, ayant gardé leurs propriétés phénoliques. A ce point de vue, nous devons faire remarquer que de tels résultats ne sauraient cependant s'imposer *à priori*; c'est ainsi que nous avons trouvé, dans des recherches encore en cours, que l'orthothymol se comporte d'une façon tout à fait différente, son oxydation conduisant à des composés ne possédant plus de propriétés phénoliques, au moins dans les conditions qui viennent d'être rapportées.

(Laboratoire de Pharmacie galénique de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.)

N° 122. — Recherches sur la présence et la répartition du manganèse dans les organes des animaux, par MM. Gabriel BERTRAND et F. MEDIGRECEANU.

(12.7.1912)

Les recherches que nous avons récemment publiées sur la présence du manganèse dans le sang de l'homme et des animaux supérieurs (1) nous ont naturellement conduits à examiner, à l'aide de la même méthode et avec les mêmes précautions, les organes d'un certain nombre d'animaux pour savoir si le manganèse est un élément normal de l'organisme et, dans ce cas, comment il s'y répartit.

On a signalé plusieurs fois déjà la présence du manganèse dans certains tissus animaux.

Vauquelin, tout d'abord, a trouvé « quelques atomes d'oxyde de manganèse » dans les cheveux (2). Maumené a fait, plus récemment, la même observation (3), ainsi que Pichard (4).

Fourcroy et Vauquelin ont ensuite rencontré cet oxyde dans les os du bœuf qui, selon eux, en contiendrait 0,14 0/0, à côté de l'oxyde de fer (5). Berzélius a trouvé aussi « quelquefois des tra-

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **11**, p. 665; 1912.
(2) *Ann. de Chimie*, t. **58**, p. 41; 1806.
(3) *C. R.*, t. **98**, p. 1416; 1884.
(4) *C. R.*, t. **130**, p. 531; 1900.
(5) *Ann. du Muséum d'Hist. natur.*, t. **12**, p. 136; 1808.

ces d'oxydes ferrique et manganique, mais toujours très faibles », dans les os (1). De Bibra, d'après Pelouze et Frémy (2), a mentionné la présence du manganèse dans le fémur, le radius, le crâne et la rotule d'un rachitique, Marchand, dans le fémur d'un homme sain (3).

Oidtmann a dosé dans le foie d'un homme de 56 ans 11 mgr. de sesquioxyde de manganèse par kilog., dans la rate du même homme, 6 mgr. et dans la rate d'une femme, 3 mgr. (4).

Pichard dit « avoir cherché et rencontré » le manganèse dans les os, les œufs, la viande de bœuf, le sang de porc, les cheveux et les poils de barbe (5).

Enfin, Balland a indiqué, dans un travail sur la composition et la valeur alimentaire des animaux, « des traces de manganèse » dans les poumons de l'âne, du cheval, du mulet, du bœuf, du veau, du chevreau, du lapin, du mouton et du porc, sans rien dire au sujet du cœur, du foie, des reins, de la chair et du tissu adipeux, analysés en même temps; ce qui laisse supposer une composition minérale particulière des poumons (6).

Nous n'insisterons pas davantage sur ces résultats. Il est vraisemblable et même probable que certains d'entre eux sont exacts, du moins au point de vue qualitatifs, mais comme ils n'ont été, le plus souvent, obtenus que d'une manière incidente, presque toujours sans indication de méthode et, en tous cas, jamais accompagnés des expériences de contrôle nécessaires, ils ne peuvent être considérés comme définitifs. La suite de ce mémoire montrera, d'ailleurs, que plusieurs sont en désaccord avec ceux que nous avons obtenus.

Nos expériences ont porté sur 15 espèces de vertébrés : le chien, le sanglier et le porc, le bœuf, le mouton, le cheval, le lapin, le cobaye, le phoque (*Phoca barbata* Fabricius) et le dauphin (*Delphinus delphis L.*), parmi les mammifères; la poule et le canard, parmi les oiseaux; la baudroie (*Lophius piscatorius* Art.), le hareng et deux espèces de squales (*Pristiurus melanostomus* et *Centrophorus sp*?), parmi les poissons.

Pour éviter la contamination manganésienne des matériaux

(1) *Traité de Chimie* (trad. française), t. 7, p. 474; 1833.
(2) *Traité de Chimie générale*, t. 3, p. 822; 1850.
(3) *Annuaire de Chimie*, p. 467; 1848.
(4) *Die anorg. Best. d. Leber*, 1858, cité par Gorup-Besanez. *Traité de Chimie physiol.*, trad. par Schlagdenhaufen, t. 2, p. 222; 1880.
(5) *C. R.*, t. 130, p. 531; 1900.
(6) *C. R.*, t. 126, p. 1882; 1898.

soumis à l'analyse par des substances étrangères, la surface du corps des animaux a été soigneusement brossée et lavée; les différentes parties du tube digestif ont été ouvertes, vidées et débarrassées sous un courant d'eau des moindres débris alimentaires, etc.

Lorsque les cendres étaient riches en calcium et donnaient, par suite, un dépôt abondant de sulfate dans la solution finale, nous avons attendu 24 heures avant de décanter une portion aliquote du liquide limpide et d'effectuer sur celle-si la réaction permanganique. Dans le cas des os, des coquilles d'œuf, où la quantité de sulfate de calcium était considérable, nous avons étendu la solution des cendres avec de l'eau à un volume de 25 ou de 50 cc., puis, après un repos de 24 heures, nous avons décanté une portion aliquote du liquide que nous avons concentrée et ramenée à un volume convenable avec de l'acide nitrique et de l'eau, avant de l'oxyder par le persulfate de potassium.

Nous avons opéré séparément sur presque tous les organes, en particulier sur les organes digestifs : l'estomac, l'intestin, le foie et le pancréas; sur les organes respiratoires : le larynx et les poumons; sur les organes génitaux-urinaires : l'utérus, les ovaires, les testicules et les reins; sur les glandes à sécrétion interne : la thyroïde, le thymus, les surrénales et l'hypophyse; sur le tissu musculaire : le cœur, les muscles du tronc et des membres; sur le tissu nerveux : l'encéphale et la moelle épinière; sur le tissu osseux : les os et la moelle osseuse; sur la peau et les phanères : les poils, les plumes et les dents; sur le tissu adipeux et sur les yeux.

A ces différentes parties de l'organisme, il nous a paru intéressant de joindre quelques productions animales : la bile, le lait et les œufs. La présence du manganèse dans le lait a été l'objet de plusieurs publications. M. Pollacci, dont nous avons déjà rapporté les recherches sur la présence du manganèse dans le sang humain (1), avance « que le lait contient ce métal dans de plus grandes proportions que le sang », mais, dit-il, « je n'ai fait jusqu'ici aucune détermination de quantité... les phénomènes obtenus d'un poids donné de lait ont toujours été plus intenses que ceux que l'on a observés avec une quantité de sang d'un poids égal » (2). Riche, ayant essayé plus tard de doser le manganèse

(1) *Loc. cit.*
(2) *Journ. Pharm. Chim.*, 4e série, t. 11, p. 375; 1870. — Cet article est accompagné d'une note, signée par Joulin, signalant plusieurs ouvrages publiés avant le travail de Pollacci et dans lesquels on admettait déjà, sans en donner d'ailleurs aucune preuve, la présence du manganèse dans le lait.

signalé par Pollacci dans le lait, a examiné successivement les laits de femme, de vache, d'ânesse et de chèvre; il est arrivé à des résultats nuls ou douteux, attribuables à la présence tout au plus de quelques centièmes de milligrammes de métal par litre, d'où il a conclu, comme pour le sang, que le manganèse n'existe pas dans le lait par une loi physiologique, qu'il en est « un principe accidentel étranger » (1). Maumené, traitant du rôle du manganèse dans la vie animale, dit qu' « on en trouve très peu dans le lait » et le considère aussi « comme un accident parmi nos éléments constitutifs » (2). Enfin, Péchard a signalé l'existence du manganèse et fait remarquer que « le jaune en renferme beaucoup plus que le blanc et que l'œuf en contient plus que la chair et le squelette » (3).

Les principaux résultats obtenus dans plus de 150 déterminations quantitatives (4), dont le détail est donné dans le tableau ci-joint, peuvent être groupés et énoncés dans les propositions suivantes :

1° A l'exception du blanc de l'œuf des oiseaux, nous avons trouvé le manganèse dans tous les organes et dans tous les produits animaux que nous avons examinés (en général, quelques centièmes ou dixièmes de milligramme pour cent grammes de substance fraîche).

Espèces examinées	POIDS DE : Substance fraîche analysée	POIDS DE : Manganèse trouvé	Manganèse pour 0/0 de subst. fr.	OBSERVATIONS
		ORGANES DIGESTIFS		
		Langue.		
Sanglier.....	95	0,170	0,178	
Bœuf.....	102	0,020	0,020	Muscle seul.
—	70	0,090	0,128	Muqueuse totale.
Mouton.....	25	0,004	0,016	Muscle seul.
—	27	0.015	0,059	Muqueuse totale.
Cheval.....	61	0,006	0,009	Muscle seul.
—	44	0,010	0,022	Muqueuse dorsale.
Porc.....	54	0,010	0,019	Muscle seul.
—	37	0,012	0,032	Muqueuse totale avec beaucoup de muscle adhérent.

(1) *Journ. Pharm. Chim.*, 4e série, t. **27**, p. 538; 1878.
(2) *C. R.*, t. **98**, p. 1416; 1884.
(3) *C. R.*, t. **126**, p. 1882; 1898.
(4) Effectuées à environ 10 0|0 près.

Espèces examinées	POIDS DE : Substance fraîche analysée	POIDS DE : Manganèse trouvé	Manganèse pour 0/0 de subst. fr.	OBSERVATIONS
		Œsophage et jabot.		
Poule.....	5,4	<0,005		Jabot.
Canard.....	6,8	<0,005		Œsophage et jabot.
		Estomac.		
Chien.....	58	0,070	0,120	Un estomac entier.
Lapin.....	100	0,060	0,060	Trois estomacs réunis.
Poule.....	39	0,025	0,064	Gésier et ventricule succenturié
Canard.....	6	<0,005		Ventricule seul.
—	100	0,060	0,060	Gésier seul.
		Intestin.		
Chien.....	170	0,040	0,023	Gros intestin avec une partie de l'iléon.
Lapin N° 1.....	165	0,055	0,033	Du pylore à l'anus.
— 2.....	114	0,035	0,030	—
— 3.....	190	0,095	0,050	—
Poule.....	25	0,028	0,112	—
Canard.....	70,5	0,022	0,031	—
		Foie.		
Chien.....	75	0,230	0,306	Sans la vésic. biliaire.
Porc N° 1.....	132	0,350	0,265	—
— 2.....	126	0,400	0,317	—
Bœuf.....	97	0,290	0,298	—
Veau.....	90	0,261	0,290	—
Cheval.....	100	0,280	0,280	—
Lapin N° 1.....	62,5	0,220	0.351	Avec la vésic. biliaire.
— 2.....	54	0,145	0,268	Sans la vésic. biliaire.
— 3.....	80	0,190	0,237	—
Phoque.....	30	0,100	0,333	—
Poule.....	18	0,075	0,416	Avec la vésic. biliaire.
Canard.....	28,9	0,110	0,380	—
Beaudroie.....	100	0,040	0,040	
Squale(Prist.m.)	112	0,100	0,089	
		Bile.		
Bœuf.....	132	0,110	0,083	
Lapin.....	3,85	<0,005		
		Pancréas.		
Chien.....	26	0,018	0,069	
Phoque.....	30	0,050	0,166	
Centrophorus..	46	0,125	0,271	

Espèces examinées	Poids de : Substance fraîche analysée	Poids de : Manganèse trouvé	Manganèse pour 0/0 de subst. fr.	OBSERVATIONS
		Organes respiratoires.		
		Larynx.		
Mouton.....	7	0,005	0,071	
		Poumons.		
Chien.....	77	< 0,005		
Porc.....	127	0,030	0,023	
Veau.....	72	0,008	0,011	
Cheval.....	152	0,010	0.006	
Lapin.....	37,8	0,004	0,010	4 organes entiers.
Poule.....	7,8	< 0,005		Deux poumons d'u oiseau.
Canard.....	11,5	< 0,005		Deux poumons d'u oiseau.
		Organes génitaux-urinaires.		
		Reins.		
Chien.....	47	0,050	0,106	
Porc N° 1.....	132	0,170	0,128	
— 2.....	156	0,170	0,109	
Bœuf.....	130	0,110	0,084	
Veau.....	126	0,080	0,063	
Cheval.....	167	0,130	0,077	
Lapin N° 1....	17,7	0,018	0,101	
— 2....	14,4	0,013	0,090	
— 3....	39,8	0,035	0,087	
Mouton.....	112	0,085	0,075	
Poule.....	6,9	0,015	0,217	
Canard.....	7,55	0,018	0,238	
		Testicules.		
Lapin.....	12,4	0,005	0,040	
Centrophor. N° 1	100	0,020	0,020	
— 2	121	0,020	0,017	
Hareng.....	60,5	0,005	0,008	
		Ovaires.		
Truie.....	51,1	0,017	0,033	
Squale (Prist. m.)	20	0,025	0,125	
— (Centrop.)	200	0,016	0,008	

Espèces examinées	POIDS DE : Substance fraîche analysée	POIDS DE : Manganèse trouvé	Manganèse pour 0/0 de subst. fr.	OBSERVATIONS
		Œufs.		
Poule N° 1.....	50,5	0,030	0,060	Jaune seul.
— 2.....	63	0,045	0,070	—
— 3.....	50	0,030	0,060	—
— N° 1.....	143	0,000		Blanc seul. Absent, en tout cas inférieur à 0,002 0/0
— 2.....	56,5	0,000		Blanc seul. Absent, en tout cas inférieur à 0,002 0/0.
Canard.....	55	0,030	0,054	Jaune seul.
—	113	0,000		Blanc seul. Absent ou inférieur à 0,002 0/0.
—	10	< 0,005		Coquille et membrane coquillière.
Hareng.....	42	0,035	0,083	
		Utérus.		
Lapin.....	20,5	0,007	0,035	Utérus et ovaires au repos;
Poule..	8,9	0,070	0,786	Au repos.
Canard.....	5,45	0,120	2,201	Au repos.
		GLANDES A SECRÉTION INTERNE.		
		Surrénales.		
Bœuf.....	68	0,035	0,051	5 glandes.
Cheval.....	50	0,030	0,060	33 glandes.
		Hypophyse.		
Bœuf.....	51,9	0,025	0,048	20 glandes.
		Thymus.		
Sanglier.....	70	0,110	0,157	
		Thyroïde.		
Bœuf.....	51	0,015	0,029	
Mouton.....	20	0,010	0,050	
Cheval.....	18	0,019	0,105	
Lapin.....	3	< 0,005		
Dauphin.....	7,9	< 0,005		
		Rate.		
Centrophorus..	44,5	0,008	0,017	

Espèces examinées	POIDS DE : Substance fraîche analysée	POIDS DE : Manganèse trouvé	Manganèse pour 0/0 de subst. fr.	OBSERVATIONS
TISSU MUSCULAIRE.				
Muscles.				
Chien	86	0,008	0,009	
Porc	80,5	< 0,005		
Mouton.....	79	0,005	0,006	
Lapin N° 1	107	< 0,005		
— 2	110	< 0,005		
— 3	104	< 0,005		
Phoque.....	30	< 0,005		
Poule	83	0,005	0,006	
—	92	0.006	0,006	Muscles blancs.
Canard	148	0,020	0,015	— rouges du même animal.
Baudroie N° 1..	100	0,005	0,005	Muscles blancs et rouges.
— 2..	100	0,010	0,010	Muscles de la région dorsale.
Squale(Prist.m.)	100	0,018	0,018	
— —	100	0,016	0,016	
Squale (Centr.).	100	0,010	0,010	
Cœur.				
Chien	56,7	0,012	0,021	
Porc	109	0,025	0,022	
Mouton	111	0,040	0,036	
Lapin.....	23	0,005	0,021	4 organes.
Poule.....	3,9	< 0,005		
Canard	15,9	< 0,005		
TISSU NERVEUX.				
Bœuf.....	59,2	0,012	0,022	Substance grise du cerveau.
—	96	< 0,005	< 0,005	Substance blanche avec quelques ilôts gris.
—	22,1	0,008	0,036	Vermis avec une partie des lobes latéraux du cervelet.
—	58	0,015	0,025	Pédoncules cérébraux, protubérance et bulbe rachidien (sans méninges).
—	31	0,008	0,025	Moelle épinière (sans méninges).
Lapin	43	0,001	0,009	Encéphale et moelle avec les méninges.

Espèces examinées	POIDS DE : Substance fraiche analysée	POIDS DE : Manganèse trouvé	Manganèse pour 0/0 de subst. fr.	OBSERVATIONS
		Peau.		
Lapin.....	50	0,010	0,020	Epilée.
Poule.....	36	0,008	0.022	
Canard.....	100	0,010	0,010	
Baudroie.....	100	0,035	0,035	Région ventrale, non pigmentée.
—	100	0,060	0,060	Région dorsale pigmentée.
—	100	0,020	0,020	
—	155	0,030	0,019	
Squale(Prist.m.)	100	0,125	0,125	
— (Centrop.)	122	0.040	0,032	
		Poils.		
Sanglier.....	21	0,675	3,214	
Lapin N° 1....	22	0,030	0,136	
— 2....	27	0,030	0,111	
Cobaye.....	23	0,040	0,173	Poils blancs.
—	9,5	0,023	0,242	Poils roux.
		Plumes.		
Poule.....	15,5	0,070	0,451	Grandes plumes.
—	15	0,065	0,433	Petites plumes.
Canard.....	14	0,030	0,214	Grandes plumes.
—	10	0,035	0,350	Petites plumes.
		Ongles.		
Chien.....	3,7	< 0,005		
Sanglier.....	14	0,190	1,357	
		Dents.		
Chien.....	11,8	< 0,005		
		Os.		
Chien.....	22			Présent; pas dosé avec précision.
Bœuf.....	43,6	< 0,005		Os sans moëlle.
—	100	0,010	0,010	Moëlle jaune.
—	63	0,008	0,012	Moëlle grise d'un autre os.
Lapin.....	12,7			Présent; pas dosé avec précision.
Canard.....	13,1	0,037	0,282	Os entiers.

Espèces examinées	POIDS DE : Substance fraîche analysée	POIDS DE : Manganèse trouvé	Manganèse pour 0/0 de subst. fr.	OBSERVATIONS
		Yeux.		
Lapin.....	22,4	<0,005		
		Tissu adipeux.		
Porc.....	76	0,008	0,010	
Cheval	60	0,000		
		Lait.		
Vache N° 1....	120	<0,005		
— 2....	120	<0,005		
— 3....	200	<0,005		

2° Pour un même organe appartenant à une même espèce, les variations de la teneur en manganèse ne sont pas considérables quand on passe d'un individu à un autre. Ainsi, chez le lapin, 100 gr. d'organes frais ont donné les quantités suivantes de manganèse :

	Foie	Reins	Intestin	Muscles
	mg.	mg.	mg.	mg.
Lapin N° 1..	0,351	0,101	0,033	<0,005
— 2..	0,268	0,090	0,030	<0,005
— 3..	0,237	0,087	0,050	<0,005

3° Certains, sinon la plupart des organes ou des produits animaux provenant d'espèces différentes d'une même classe (mammifères, oiseaux ou poissons) offrent des teneurs en manganèse remarquablement voisines, mais variables d'une classe à l'autre. Par exemple, 100 gr. de substances fraîches ont donné, en manganèse (voir le tableau ci-dessous).

4° Parmi les organes ou tissus dont l'importance fonctionnelle est principale, nous avons trouvé la plus haute teneur en manganèse dans l'utérus des oiseaux ($0^{mgr},786$ à $2^{mgr},201$ pour 100 gr.). Sont venus ensuite le foie ($0^{mgr},265$ à $0^{mgr},416$), puis les reins ($0^{mgr},063$ à $0^{mgr},238$). Chez les oiseaux, les organes sont plus riches que chez les mammifères. Nous avons rencontré les teneurs

les plus faibles dans le tissu musculaire (0mgr,005 à 0mgr,018), dans le tissu nerveux (0mgr,009 à 0mgr,056) et dans les poumons (0mgr,006 à 0mgr,023).

	Foie	Reins	Poumons	Œufs (jaune)
	mg.	mg.	mg.	
Chien.....	0,306	0,106	0,010	
Bœuf.....	0,298	0,084		
Veau.....	0,290	0,063	0,011	
Porc.....	0,265	0,128	0,023	
—	0,317	0,109		
Cheval.....	0,280	0,077	0,006	
Lapin.....	0,285 moy.	0,093 moy.	0,010	
Poule.....	0,416	0,217		0,063
Canard	0,380	0,238		0,054
Baudroie....	0,040			
Squale.....	0,089			

Il est à noter, à propos de ces tissus, que la substance grise (du cerveau de bœuf) est beaucoup plus riche (0mgr,022) que la blanche (moins de 0mgr,005); que le cœur et le muscle de la langue sont plus riches que les muscles du tronc et des membres; enfin que les muqueuses contiennent plus de manganèse que les tissus musculaires sous-jacents : cas remarquables de la langue du bœuf, du mouton, du cheval et du porc.

5° Parmi les organes ou tissus d'importance fonctionnelle secondaire, les phanères : poils, plumes et ongles, se font remarquer par une teneur relativement très relevée en manganèse (0mgr,111 à 3mgr,214). Les dents en contiennent très peu.

6° Enfin, en ce qui concerne certaines productions animales, nous avons surtout à faire observer que le lait est très pauvre en manganèse, bien qu'il semble un peu plus riche que le sang, et, d'autre part, que le blanc de l'œuf (chez la poule et le canard) renferme si peu de métal que nous n'avons pas réussi à le mettre en évidence (moins de 0mgr,002 dans 100 gr.). C'est donc dans le jaune que se trouve accumulée la provision de manganèse nécessaire aux premiers stades du développement de l'oiseau.

La généralité des physiologistes ont admis et tendent encore à admettre que les traces de manganèse signalées çà et là dans l'organisme animal par certains observateurs sont purement accidentelles et sans conséquence physiologique. Il semble, au contraire, à la suite des résultats que nous venons de présenter, que l'existence constante et la répartition remarquable du manganèse dans

les organes soient plutôt de nature à faire attribuer à ce métal une place importante à côté des autres éléments catalytiques de la matière vivante.

N° 123. — De l'action de l'uranium sur certains microorganismes; par H. AGULHON et R. SAZERAC.

(26.7.1912)

Etant donné la place qu'occupe l'uranium dans la classification des corps simples, comme élément à poids atomique très élevé et doué d'un pouvoir radioactif remarquable, on pouvait penser qu'il possède des propriétés particulières vis-à-vis des microorganismes.

Poids de sels	Nitrate d'uranyle		Acétate d'uranyle
	Poids de mycéliums secs après 6 jours	Cendres	Poids de mycéliums secs après 5 jours
Témoins 0	gr 2,720	0,051	4,056
Témoins 0	2,768	0,071	3,997
$\frac{1}{2000000}$	2,211	0,116	
$\frac{1}{1000000}$	2,772	0,080	3.754
$\frac{1}{500000}$	2.012	0,100	
$\frac{1}{200000}$	2,666	0.089	
$\frac{1}{100000}$	2,804	0,082	3,951 4,125
$\frac{1}{50000}$	2,712	0,081	
$\frac{1}{10000}$	2,934	0,071	3,793 3,764
$\frac{1}{5000}$	2,961	0,083	4,059 3,832
$\frac{1}{1000}$	3,364	0.095	4,109 4,200
$\frac{1}{100}$	0	0	0

Nous avons étudié l'action de deux sels d'uranyle, le nitrate et

l'acétate, sur trois organismes dont le développement est facile à suivre, l'*Aspergillus niger*, la levure et le ferment acétique.

En ce qui concerne l'*Aspergillus*, nous avons noté les poids de récoltes obtenues sur liquide Raulin en présence de doses croissantes d'uranium.

Les cultures ont été faites en cuvettes de porcelaine à couvercle renfermant 250 cc. de liquide Raulin, et stérilisées.

On voit que le développement de l'*Aspergillus* n'est guère influencé par les sels d'uranyle qui, à la dose relativement forte de 1 0/00, semblent cependant augmenter légèrement la récolte. Il ne peut-être question ici d'une action catalytique. Si, pour la dose de 1 0/0, la culture du champignon est devenue impossible, cela peut tenir à la disparition des phosphates solubles qui sont précipités en grande partie par un tel poids de sels d'uranyle. L'augmentation du poids des cendres, observée comparativement aux témoins, peut être due à un phénomène de surminéralisation analogue à celui que MM. Bertrand et Javillier (1) ont rapporté à propos du manganèse, et aussi M. Bertrand et Mlle Robert à propos du calcium. Les expériences sur la levure nous ont montré, au contraire, que l'élément en question possédait un pouvoir empêchant sur la fermentation alcoolique. A partir de la dose de 1/50000 pour le nitrate et l'acétate d'uranyle, le développement de la levure est entravé et pour la dose de 1/10000, il n'y a plus trace de fermentation.

Dans une première expérience, nous avons noté les poids de CO^2 dégagé par les cultures effectuées dans des floles munies de la soupape de Meissner

Nitrate d'uranyle	Perte de poids apres		
	24 heures	48 heures	5 jours
	gr	gr	gr
0	0,4	1,38	2,17
$\frac{1}{50000}$	0,2	1,15	2,18
$\frac{1}{10000}$ et plus	0	0	0

Deuxième expérience sur 500 cc. de liquide (Maltopeptone,

(1). *Bull. Soc. Chim.*, t. 9, p. 629 ; 1911.

acide tartrique, PO^4Am^2H, saccharose) ensemencé avec 2 gouttes de pied de cuve. Analyses faites après 13 jours de culture :

Nitrate d'uranyle		Teneur en alcool	Sucre résiduel pour 100	Acidité volatile en ac. acétique
			gr	gr
0	fermentent après 48 heures	6°5	0	0,019
$\frac{1}{100000}$		6,5	0	0,029
$\frac{1}{50000}$	fermente le 3e jour	3,5	5,03	0,029
$\frac{1}{10000}$	aucun développement	0	10,14	0
$\frac{1}{5000}$		0	10,30	0

Sur la même série, les analyses faites après 25 jours de culture ont donné des chiffres voisins des précédents sauf pour l'acidité volatile qui était notablement accrue et représentée, dans l'ordre du tableau, par 0gr,036, 0gr,041 et 0gr,046 en acide acétique.

Avec l'acétate d'uranyle, après 10 jours de culture, nous avons eu des résultats analogues, avec une augmentation un peu plus faible en acides volatils (cependant nous avons dosé, exceptionnellement avec la dose de 1/100000 d'acétate d'uranyle, 0gr,0519 d'acides volatils au lieu de 0gr,0340 pour le témoin).

Outre le pouvoir antiseptique vis-à-vis de la levure, les chiffres précédents montrent qu'il se produit une augmentation notable de la formation des acides volatils dans la fermentation alcoolique, sous l'influence des sels d'uranyle. Cette augmentation peut aller jusqu'à 33 0/0 au moins, par rapport aux témoins.

Il est à noter que la levure n'est pas tuée par les doses de sels que nous avons expérimentées, car les cultures réensemencées sur milieu normal reproduisaient la fermentation alcoolique. L'uranium exercerait donc son pouvoir empêchant sur les diastases de la levure.

Le développement du ferment acétique n'est pas entravé par des doses de sels d'uranyle variant de 1/1000000 à 1/1000 et l'acétification de l'alcool est activée, différemment du reste, suivant qu'on emploie le nitrate ou l'acétate. Les cultures sont faites dans des fioles d'Erlenmeyer de 250 cc. aussi semblables que possible et renfermant 50 cc. de bouillon de levure additionné ou non de

sels d'uranyle. Après stérilisation, on introduit aseptiquement 2cc,5 d'alcool absolu et on ensemence avec une culture pure de ferment acétique.

Doses d'uranium	POIDS D'ACIDE ACÉTIQUE FORMÉ			
	En présence de nitrate		En présence d'acétate	
	après 3 jours	après 4 jours	après 4 jours	après 5 jours
0	1gr,368	1gr,860	0gr,498	1gr,428
$\frac{1}{1000000}$	1,176	2,058	0,810	1,320
$\frac{1}{100000}$	1,218	2,160	1,170	1,500
$\frac{1}{50000}$	1,710	2,160	1,890	1,080
$\frac{1}{10000}$	0,780	2.070	1,776	1,810
$\frac{1}{1000}$	0.180	0,570	2,076	2,190
			Fermentation tardive	

On voit que les sels d'uranyle peuvent activer considérablement l'acétification de l'alcool par le ferment acétique. En présence de nitrate, nous observons une augmentation de l'acidité de 21 0/0 environ, pour la dose de 1/50000. En présence d'acétate, quoique la fermentation se soit déclarée tardivement pour toutes les cultures, nous avons pu observer, avec constance, une activation extraordinaire de l'acétification, pour les doses de 1/10000 et de 1/1000. A cette dernière dose, le nitrate se montre au contraire défavorable. L'augmentation d'acidité observée, en présence d'uranium, ne peut pas être due à l'action directe de cet élément sur l'alcool, car des témoins non ensemencés et renfermant les mêmes doses d'alcool et d'uranium que précédemment n'avaient pas augmenté leur acidité à la fin de l'expérience.

En résumé, les sels d'uranyle semblent posséder un pouvoir électif particulier pour certaines cellules, au point de vue antiseptique, puisqu'ils entravent la fermentation alcoolique à partir de la dose de 1/50000, alors que 1 gr. pour 1000 des mêmes sels n'entrave pas le développement de l'*Aspergillus* et du ferment acétique. De plus, l'uranium apparait comme doué d'un pouvoi

activant remarquable dans certains processus d'oxydation microbiens.

Tout récemment, M. Kayser (1) a montré, à propos de la fermentation alcoolique, que les sels d'uranium diminuent la quantité d'alcool mais que ces sels exercent une action stimulante lorsqu'ils se trouvent en quantité infinitésimale. Depuis un certain temps, nous avions entrepris, de notre côté, des recherches sur l'uranium et la publication de M. Kayser nous a engagés à publier les premiers résultats obtenus par nous.

26 juillet 1912.

N° 124. — Recherche et dosage des plus faibles quantités de fluor dans les eaux, les minerais et les tissus vivants; par MM. Armand GAUTIER et Paul CLAUSMANN.

(4.7.1912)

Le fluor se trouve partout répandu, dans les roches les plus anciennes comme dans les terrains d'alluvion, dans les eaux potables ou minérales, dans les tissus vivants où il paraît jouer un rôle des plus importants jusqu'ici méconnu. Mais presque partout cet élément existe à dose si faible, qu'on peut à peine, le plus souvent, constater sa présence; et si son dosage est facile dans des minerais tels que l'apatite, la fluorine, la topaze, les micas, il ne l'est plus dans nos aliments ou dans nos tissus.

La méthode que nous allons faire connaître résout entièrement cette difficulté, elle permet de caractériser de 2 à 3 millièmes de milligramme de fluor, et de le doser lorsqu'il en existe un dixième de milligramme dans une eau potable ou minérale ou une proportion de un cent millième, et moins encore, dans un minéral.

Pour abréger, nous ne critiquerons pas ici les méthodes qui ont précédé la nôtre, méthodes que nous avons déjà rappelée ailleurs (2). Elles sont généralement suffisantes lorsqu'il s'agit de doser quelques centigrammes de ce corps; mais elles pèchent toutes par la sensibilité ou l'exactitude si les quantités sont plus faibles. Plusieurs de ces méthodes ne s'appliquent du reste qu'à des cas particuliers (3).

(1) *C. R.*, t. **155**, 1912, 2e semestre, p. 246.

(2) Voir *C. R.*, t. **154**; p. 1469.

(3) Voir A. — Fresenius, *Traité d'analyse quantitative*, 7e édition française, — Brandt et Tappeiner, *Zeitsch. f. biol. Chem.*, t. **28**; p. 518. —

L'origine de nos recherches a été la nécessité pour l'un de nous de poursuivre l'étude des émanations volcaniques en y recherchant le fluor. Ces émanations étaient aspirées dans un ballon, préalablement garni d'un peu de chaux pure, et où l'on avait ensuite fait le vide. On essayait de doser les traces de fluor ainsi fixé sur la chaux. Le problème s'est ensuite peu à peu généralisé.

Il ne suffit pas de concentrer une eau potable ou minérale, pour y accumuler le fluor. Celui-ci se partage toujours, dès que sont présents des sels de chaux ou de magnésie, entre le précipité qui se forme (fût-ce des carbonates) et la liqueur. Dans les minéraux fluorés (micas, topaze, fluorine. etc.), le fluorure échappe en partie à l'action des carbonates alcalins au rouge et il faut pour l'attaque complète ajouter de la silice, comme avaient déjà remarqué Berzelius et H. Rose. Lorsqu'on est ainsi arrivé à faire entrer le fluor en solution, il ne suffit pas d'enlever la silice et d'ajouter du chlorure de calcium pour précipiter le fluor, car nous avons remarqué que dans une solution aqueuse qui contient jusqu'à 60 milligr. de fluorure de potassium par litre, les sels de chaux ne précipitent encore pas, même par addition d'alcool.

La méthode que nous allons exposer est fondée sur l'observation que nous avons faite que presque tous les sels minéraux insolubles de chaux, de baryum ou de magnésium entraînent en se précipitant le fluor dissous en liqueur neutre, alcaline et même très légèrement acidifiée par l'acide acétique.

Nous opérons en deux phases : dans la première (Phase de *concentration*) nous condensons le fluor dans un précipité barytique, puis nous le faisons passer à l'état de fluorure alcalin que l'on peut alors concentrer autant qu'on le veut.

Dans la seconde (Phase de *dosage*) nous faisons passer le fluor à l'état de fluorure de plomb que nous dosons colorimétriquement.

A. *Concentration du fluorure.* — Les cas possibles sont les suivants :

a) *Cas des solutions* : eaux potables, eaux minérales, solutions

ZDAREK, *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, t. 69 ; p. 127 (Méthodes par pesée du fluorure de silicium formé). (B. — G. TAMMANN, *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, t. 12 ; p. 322. — A. CARNOT, *Traité d'Analyse*, t. 2 ; p. 394. — OFFERMANN, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, t. 29 ; p. 615. — LASNE, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. 50, p. 167. — F. ŒTTEL, *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, t. 25 ; p. 505. — JANASCH, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. 9 ; p. 265. (Méthodes fondées sur le dosage du fluosilicate de potasse ou le vol. du fluorure de silicium. (C. — H. OST, *Berichte d. deutsch. chem. Gesell.*, t. 29 ; p. 151. — P. CARLE, *Comptes Rendus Acad. Sciences* t. 144, p. 37. (Méthodes fondées sur la gravure du verre).

industrielles; *b*) *Cas des minéraux fluorés*; *c*) *Cas des organes végétaux ou animaux.*

a) *Cas des solutions.* — Les sels de baryum sont préférables à ceux de chaux pour séparer le fluor. Ils doivent cet avantage non seulement à ce que le fluorure de baryum est moins soluble que celui de calcium surtout en présence de l'alcool, mais aussi parce que leurs précipités entraînent mieux le fluor dissous.

Lorsqu'il s'agit de séparer de très faibles quantités de fluor d'une liqueur aqueuse (1 milligramme à $0^{mg},1$ par litre, par exemple) on doit après avoir rendu la solution *très légèrement* alcaline l'additionner sans filtrer, de $0^{gr},3$ à $0^{gr},4$ de sulfate de soude, ajouter un léger excès de chlorure de baryum, porter à 100°, évaporer à sec, reprendre le résidu à froid par la quantité d'eau nécessaire pour redissoudre les sels solubles, ajouter égal volume d'alcool à 96° C, centrifuger et laver enfin par centrifugation le résidu insoluble avec de l'alcool à 65° C, tant qu'il reste des chlorures.

Ce résidu lavé et séché contient tout le fluor mélangé au sulfate silicate, phosphate, borate, etc., de baryum.

On dira plus loin la variante à suivre si l'on a constaté dans la liqueur primitive l'existence des borates.

De ce précipité barytique on sépare tout le fluor à l'état d'acide fluorhydrique et fluosilicique en le chauffant avec de l'acide sulfurique dans un creuset spécial, hermétiquement clos. Nous allons revenir tout à l'heure sur cette partie de l'opération.

Pour les eaux minérales richement sulfatées, la méthode de condensation ci-dessus est insuffisante en raison de la masse de sulfate de baryum qui se forme. Dans ce cas particulier on recourt à la variante suivante : A la solution primitive, on ajoute du chlorure de magnésium (si l'eau n'est pas déjà magnésienne), du phosphate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, on sèche le résidu resté insoluble après lavages, et on le passe au creuset d'or comme dans le cas précédent.

Si les eaux sont à la fois sulfatées et calciques, on précipite par le phosphate ammonique le phosphate de chaux et celui de magnésie qui entraînent entièrement le fluor dissous, on l'essore, etc.

Enfin si la liqueur était riche en acide phosphorique et en chaux, on enlève en grande partie cette dernière par addition de la quantité nécessaire d'oxalate ammonique en liqueur faiblement acidulée, on filtre et après neutralisation on continue comme ci-dessus (précipitation par $SO^4Na^2 + BaCl^2$, etc.)

L'oxalate de chaux en se formant n'entraîne pas le fluor.

b) *Cas des minéraux fluorés.* — Si le minéral est entièrement attaquable à 150-170° par l'acide sulfurique concentré, on le pulvérise et le traite directement au creuset d'or, comme il sera dit plus loin. S'il n'est pas attaquable, on en fond la poudre au creuset de platine avec 6 parties de carbonates alcalins et 2 parties de silice pure. On reprend par l'eau chaude, filtre, neutralise presque la liqueur, précipite la silice par additions répétées de carbonate ammonique à l'ébullition, et l'on continue l'opération comme dans les cas précédents.

c) *Cas des tissus animaux ou des plantes.* — Pour y rechercher le fluor, on doit d'abord incinérer ces matières sans perdre cet élément.

Nous n'avons pas eu de bons résultats en incinérant les substances organiques en présence d'alcalis. Il y a toujours ainsi perte de fluor. Au contraire, la calcination au moufle à 550-600° avec 1 à 2,5 0/0 de chaux (CaO) préalablement éteinte, délayée d'eau et exactement mélangée avec les organes qu'on pulvérise après dessication, est rapide et n'occasionne pas de perte de fluor. Les cendres doivent rester alcalines. On les reprend à froid par l'acide chlorhydrique étendu tant qu'elles font effervescence; on réalcalinise alors très légèrement; on sèche au bain-marie, enlève par l'alcool le $CaCl^2$ formé, ajoute de l'eau, puis, sans filtration préalable du sulfate de soude et du chlorure de baryum, on évapore, lave à l'alcool, fait sécher comme il est dit ci-dessus en *a*, et traite au creuset d'or.

B. Transformation de la totalité du fluor en fluorure alcalin. — Lorsque, grâce à la marche qui vient d'être indiquée, on a, dans chaque cas, condensé tout le fluorure d'un minerai, d'une eau ou d'un organe dans une petite quantité de sulfate barytique encore généralement souillé d'un peu de carbonate, silicate, phosphate, chlorure, on procède de la façon suivante :

a). Le précipité barytique lavé et séché est introduit dans un creuset d'or spécial de 50 à 60 cc. de capacité. Ce creuset porte, un rebord sur lequel peut venir s'appuyer un couvercle D (*fig.* 1) dont la partie centrale concave bombe vers l'intérieur. Une bague de caoutchouc et une armature extérieure en cuivre permettent de fixer exactement par quatre vis le couvercle sur le creuset.

Le précipité barytique fluoré ayant été d'abord pesé on en verse au fond du creuset une petite quantité n'excédant pas deux grammes. On installe au-dessus un léger trépied S sur lequel

repose une cupule mobile où l'on verse 1 à 1^{cc},5 d'acide sulfurique concentré exempt de fluor (1). Les choses ainsi préparées, on suspend au haut du creuset par trois légères branches venant s'appuyer sur trois légères encoches pratiquées sur le rebord, un panier de platine ouvert à quelques millimètres du fond bombé du couvercle ; dans ce panier on a mis un morceau de potasse caustique (0^{gr},5 à 0^{gr},6) humectée d'eau. Le creuset ayant été alors hermétiquement clos, une légère secousse fait chavirer la cupule C dont l'acide tombe sur la matière qu'il attaque. Les acides fluorhydrique et fluosilicique dégagés sont ainsi absorbés en vase clos par la potasse sans aucune perte.

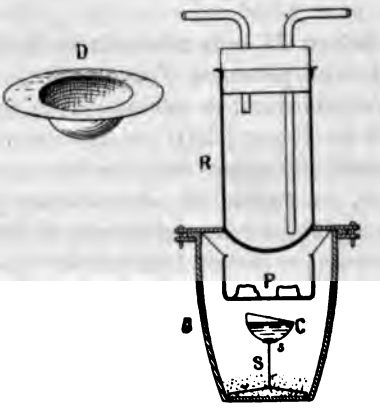


Fig. 1.

On chauffe le creuset 2 heures à 180-185° sur un bloc de bronze où son fond pénètre légèrement, tandis que, grâce à un réfrigérant métallique à courant d'eau continu R, épousant exactement la concavité du couvercle, on refroidit et condense les vapeurs aqueuses et acides qui retombent dans le panier à potasse. On sépare ainsi la totalité du fluor à l'état de fluorure et fluosilicate alcalin quelquefois souillé d'un peu de chlorure.

Nous nous sommes assurés que la présence des silicates phosphatés, carbonates, sulfates, sulfites, chlorures (ces deux derniers restant toujours en très faible proportion) n'entravent pas l'exactitude du résultat.

Il n'en est pas de même des borates s'ils existaient dans la

(1) Acide privé de fluor par addition de son volume d'eau, concentration et perte à l'ébullition de l'eau ajoutée et du tiers du volume primitif de l'acide.

liqueur primitive. Dans ce cas le borate de baryum entraîné donne au creuset d'or du fluorure de bore et du fluoborate qui serait perdu pour le dosage. Il faut, si l'acide borique est présent dans la liqueur primitive (ce qui d'ailleurs est assez rare), laver le résidu de sulfate barytique fluoré obtenu d'abord suivant *A.a* avec une solution de chlorure de baryum, très faiblement alcalinisée, continuer les lavages avec de l'eau alcoolisée comme il est dit ci-dessus, ajouter au précipité lavé une pincée de silice pure, sécher et passer au creuset d'or. On perd ainsi très peu ou pas de fluor.

b). Le contenu du panier à potasse où s'est condensée la totalité du fluor est alors dissous dans l'eau, porté un instant à l'ébullition pour détruire le fluosilicate alcalin, on sature presque par HCl et traite par quelques gouttes de solution de sel ammoniac jusqu'à neutralité à la phénolphtaléine, persistante à chaud. On ajoute 3 à 4 gr. de carbonate d'ammoniaque qui précipite la silice à chaud et évapore à sec. On reprend par l'eau, filtre et ajoute à la liqueur 1 à 2 cc. de solution normale de sulfate de soude, enfin l'on précipite à l'ébullition par le nitrate de baryum en léger excès. On évapore à sec, délaye dans l'eau, ajoute vol. égal d'alcool à 95° C, centrifuge et lave ainsi à l'alcool à 65° C, tant qu'il *reste la moindre trace de chlorures ou de nitrates*; on sèche enfin et pèse.

Une partie de ce précipité sert à caractériser le fluor (Voir plus loin), une autre à le doser. En général, nous opérons d'après un indice qualitatif qu'on indiquera plus bas sur une quantité de ce précipité barytique pouvant contenir $0^{mgr},5$ à 3 mgr. de fluor.

C. *Passage du fluor à l'état de fluorure de plomb et dosage.* — *a*). La partie pesée du précipité barytique précédent qui va servir au dosage est introduite dans un creuset de platine, de 9 à 10 cc. de capacité, construit exactement comme le creuset d'or ci-dessus avec trépied intérieur, cupule mobile pouvant recevoir $0^{cc},25$ de SO^4H^2, couvercle convexe, réfrigérant extérieur et panier suspendu au haut du creuset. Mais ici ce panier est garni de $1^{gr},5$ à $2^{gr},5$ de cristal grossièrement pulvérisé, humecté d'eau. Le creuset ayant été alors hermétiquement clos, et la cupule à acide renversée par un léger choc, on chauffe le creuset à 140° durant 5 heures sur un bloc spécial de bronze B, tandis que, du dehors, on en refroidit le couvercle par le réfrigérant R. La totalité du fluor s'unit peu à peu aux bases du cristal et forme toujours, pour un même cristal et une même quantité de fluor, une même proportion de fluorure de plomb que l'on dose comme il va être dit.

Il est indispensable, après la distillation de FH, de sécher le cristal et de le reprendre par l'alcool à 85° C. bouillant qui enlève les traces de chlorure ou nitrate de plomb qui peuvent résulter d'un défaut de lavage du précipité barytique. On doit rejeter les opérations où le lavage à l'alcool indiquerait que le précipité barytique introduit au creuset de platine avait été trop incomplètement lavé.

b). Le fluor est alors déduit de la proportion de plomb que l'acide fluorhydrique a transformé en fluorure dans l'opération ci-dessus.

Pour dissoudre le fluorure de plomb formé sans toucher au cristal, nous employons une solution de chlorate de potasse saturée étendue de 4 volumes d'eau (1).

Après enlèvement complet du fluorure de plomb par lavages au bain-marie avec la solution chloratée puis à l'eau, on réunit toutes les liqueurs, on les étend à 25 cc. on ajoute 2 à 3 gouttes de gélatine saturée à 1 0/0 et l'on fait passer quelques bulles d'hydrogène sulfuré. Le sulfure colloïdal de plomb qui se forme dans ces conditions est ensuite dosé au colorimètre comparativement avec une solution de nitrate de plomb titrée de richesse à peu près équivalente, et que l'on traite de même.

Les quantités de plomb ainsi appréciées colorimétriquement sont bien proportionnelles au plomb en présence comme le montrent les nombres suivants :

Plomb introduit.	Plomb dosé au colorimètre.
mg	mg
0,1	0,1
0,2	0,4
0,4	0,39
0,8	0,85

Pour transformer numériquement les quantités de plomb ainsi dosées en poids de fluor correspondants, nous nous servons de coefficients établis en déterminant les quantités de plomb enlevées au cristal, dans les mêmes conditions, par des quantités d'acide fluorhydrique connues, obtenues avec des poids de fluorure de calcium pur (mélangé de sulfate de baryum) chauffés au creuset

(1) On a essayé les tartrates, chlorures, acétates, bromures, iodures, et d'autres sels alcalins qui dissolvent bien le fluorure de plomb mais qui tous (sauf les bromures) attaquent la poudre de cristal ; le chlorate seul convient. Nous avons employé dans nos recherches du cristal d'optique contenant 42 0/0 de plomb.

en présence d'acide sulfurique. Voici quelques-uns de nos chiffres :

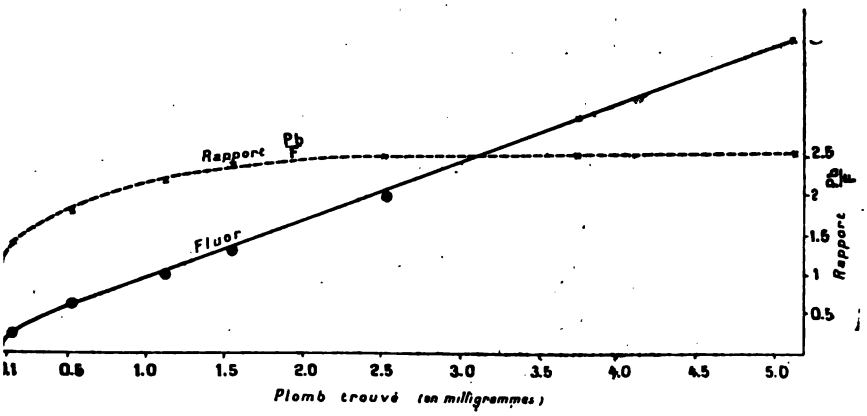
Fluor introduit au creuset.	Plomb dosé au colorimètre.	Rapport $\frac{Pb}{F}$.
mg 1,0	mg 2,51	2,51
1,5	3,75	2,50
2,0	5,14	2,57

Lorsqu'on introduit au creuset des quantités inférieures à 1 mgr. de fluor le coefficient $\frac{Pb}{F}$ diminue, ce qui s'explique par la très faible, mais constante, quantité de FH retenu par le peu d'acide sulfurique resté au creuset, quantité qui devient relativement grande quand les poids absolus de fluor diminuent beaucoup. C'est ce que montrent les nombres suivants :

Fluor introduit au creuset.	Plomb trouvé.	Rapport $\frac{Pb}{F}$.
mg 0,05	mg 0,0569	1,14
0,10	0,1388	1,39
0,30	0,5170	1,72
0,50	1,106	2,21
0,65	1,547	2,38

C'est par ces coefficients qu'il faut diviser en chaque cas les quantités de plomb obtenues, pour les calculer en fluor.

La courbe suivante indique la valeur de ce cœfficient $\frac{Pb}{F}$ et et les valeurs de F pour les quantités croissantes de Pb.



c) Comme exemple des calculs d'une analyse, prenons le cas

d'une de nos eaux minérales. Elle nous avait donné par litre un précipité barytique (suivant A *a*) qui, lavé et séché pesait $2^{gr},731$. On en a traité $1^{gr},0$ au creuset d'or, comme il a été dit en B *a*. La potasse du panier d'or ayant condensé les acides fluorhydrique et fluosilicique, bouillie, traitée comme on a vu en B *b*, avait laissé un second précipité barytique pesant $0^{gr},1346$.

La partie de ce précipité bien lavé et séché employée pour l'attaque au creuset de platine pesait $0^{gr},1033$. Le cristal provenant de cette attaque fut repris par la solution chloratée, et la liqueur étendue à 25cc. D'autre part, le tube témoin reçut une solution de nitrate de plomb contenant $1^{mgr},0$ de plomb en 25 cc. Après gélatinisation des liqueurs des deux tubes et passage à l'hydrogène sulfuré, les deux colorations furent comparées au colorimètre :

	mm
Hauteur prise pour la liqueur témoin	10
Hauteur donnant même coloration dans le tube à doser le fluor..	11,2

La quantité Q de plomb enlevée au cristal à l'état du fluorure est donc :

$$Q = 1^{mg} \times \frac{10}{11,2} = 0^{mg},892$$

Le coefficient C de transformation de plomb en fluor, pour cette quantité de Pb est de 2,22. La quantité de fluor *p* contenue dans l'essai est donc :

$$p = \frac{0,892}{2,22} = 0^{mg},4054$$

Maintenant, pour calculer la totalité P de fluor contenu dans le litre d'eau minérale primitif, il faut multiplier *p* par le rapport des poids totaux des précipités aux quantités chaque fois employées. On a dans le présent cas :

$$P = p \times \frac{0,1346}{0,1033} \times \frac{2,731}{1,0} = 1^{mg},439 \text{ par litre}$$

D. *Contrôle de la méthode.* — Il nous reste à établir que la méthode que nous venons d'exposer donne des résultats exacts dans tous les cas même les plus difficiles (dosages du fluor dans les eaux riches en sulfates, en chlorures, en sels magnésiens, dans les minerais, tels que l'apopyllite où il a été longtemps méconnu par d'habiles analystes, dans les tissus animaux où il n'existe qu'en proportion inférieure, etc.)

La solution titrée de fluorure de potassium nécessaire à nos essais de contrôle était obtenue en décomposant à chaud le fluorhydrate de fluorure de potassium pur. Après le départ de FH on

neutralise exactement le résidu devenu légèrement alcalin par un peu d'acide fluorhydrique et séche à 160-180°. Ce fluorure permet de préparer une solution titrée qu'on conserve dans un flacon paraffiné.

Nos essais de contrôle ont tous été faits en séparant en deux parts égales la matière cù l'on avait à doser le fluor, ajoutant à l'une un poids connu, toujours très faible, de ce corps, et s'assurant que l'on trouvait, par différence, le poids de fluor ainsi introduit.

1er *Essai.* — A un litre d'eau distillée on ajoute 0mgr,475 de fluor (à l'état de FK). Par notre méthode, Fluor trouvé : 0mgr,456 ; Au lieu de fluor ajouté : 0mgr,475.

2e *Essai.* — *2 litres d'eau de la Vanne* prise à Paris, sont légèrement alcalinisés; et le fluor y est dosé. A deux autres litres, on ajoute 1 milligr. de fluor.

	Fluor trouvé mg
2 litres, eau de Vanne, additionnés de 1 millgr. de fluor.....	1,249
2 litres, même eau, sans addition de fluor.....	0,255
Différence.....	0,994
Au lieu de fluor ajouté.....	1,000

3e *Essai.* — Pris 945 cc. *Eau de Vichy* (grande Grille) qu'on divise en 2 parts égales. On ajoute à l'une 4mgr,75 de fluor et l'on dose cet élément dans les deux liqueurs.

	Fluor trouvé. mg
472 cc., eau de Vichy, additionnés de 4mg,75 de fluor	6,96
472 cc., de la même eau, sans addition de fluor	2,15
Différence.....	4,81
Au lieu de fluor ajouté.....	4,75

4e *Essai.* — *Eau sulfatée* magnésienne sodique d'Hunyadi-Janos. Dans ce cas particulièrement délicat en raison de la quantité de sulfate dissous, nous avons employé la variante de la méthode (voir ci-dessus p. 874) consistant à entraîner le fluor par le phosphate ammoniomagnésien.

Pris 1340 cc. de cette eau; divisé en deux parts égales, ajouté à l'une 4mgr,75 de fluor et dosé :

	Fluor trouvé. mg
670 cc., d'eau d'Hunyadi, après addition de 4mg,75 de fluor...	5,250
670 cc., d'eau d'Hunyadi, sans addition de fluor.....	0,700
Différence	4,55
Au lieu de fluor ajouté.....	4,75

5e *Essai.* — *Cerveau de chien* privé de ses membranes méningées ; on broie la pulpe cérébrale entière et la divise en deux parts égales. A l'une, on ajoute $1^{mgr},9$ de fluor.

	Fluor trouvé.
	mg
Partie additionnée de $1^{mg},9$ de fluor	2,360
Partie sans addition de fluor	0,525
Différence	1,855
Au lieu de fluor ajouté	1,900

6e *Essai.* — *Sang de veau.* — Pris 400 gr. de ce sang, divisé en deux parts égales, ajouté à l'une $2^{mgr},375$ de fluor :

	Fluor trouvé.
	mg
200 gr. de sang avec addition de $3^{mg},375$ de fluor	4,06
200 gr. du même sans addition de fluor	1.58
Différence	2,48
Au lieu de fluor ajouté	2.37

7e *Essai.* — *Cendre d'os.* Pris 1 gr. cendre d'os de mouton, ajouté 2 mgr. de fluor (sous forme de CaF^2) et dosé le fluor :

	Fluor trouvé.
	mg
1 gr. cendre d'os avec addition de $2^{mg},0$ de fluor	2,44
1 gr. cendre d'os sans addition	0,56
Différence	1,88
Au lieu de fluor ajouté	2,00

8e *Essai.* — *Minéraux fluorés.* Apopyllite (1).

Fluor dosé par la méthode Berzélius-Rose (moyenne trouvée).	1.25 %
Fluor dosé par notre méthode	1.13

Ainsi notre méthode donne des résultats très satisfaisants dans les cas les plus divers. On peut avec elle retrouver avec certitude et doser 1/10 de milligr. de fluor dans un litre d'eau potable ou minérale, ou dans 100 gr. d'un tissu végétal ou animal. Elle a aussi l'avantage de permettre ce dosage sur quelques milligr. d'un minerai rare ou précieux, comme nous avons pu le réaliser dans la *Bastnaesite* (fluocarbonate de cérium et de didyme) en opérant sur 10 milligr. seulement.

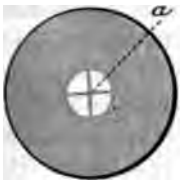
E. *Recherche qualitative des traces de fluor.* — Il est toujours nécessaire de s'assurer qualitativement par la gravure

(1) Ch. Friedel n'avait pas trouvé de fluor dans ce minerai où il a été depuis trouvé et dosé par la méthode de Berzelius-Rose. *Fluor* 1 à 1.5 0/0.

du verre que le fluor est réellement présent dans la substance analysée, car l'attaque du cristal n'est pas caractéristique. Cet essai de la gravure du verre ordinaire a aussi l'avantage de guider au cours de l'analyse et d'indiquer approximativement les quantités de matière à prendre pour le dosage définitif.

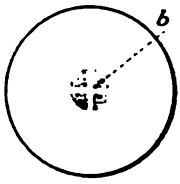
La marche suivante permet de reconnaître le fluor par la gravure du verre ordinaire avec 1/100 et même 1/1000 de milligr. de ce corps (1).

On pèse une petite quantité du précipité barytique *totalement exempt de silice*, obtenu comme il a été dit en B *b* p. 887) qu'on introduit dans un petit creuset de plomb conique



A

Fig. 2.



B

Fg. 3.

de 24 mm. de profondeur et de 10 mm. d'ouverture. Une mince rondelle de liège revêtue de caoutchouc a été soudée par un peu de vernis sur le bord aplati et dressé du creuset. Après avoir introduit au fond de ce creuset le sulfate barytique fluoré, on y fait tomber 1 à 2 gouttes de SO^4H^2 pur étendu de 1/10 d'eau, et l'on couvre aussitôt l'ouverture du creuset avec un disque de verre ordinaire sur lequel vient s'appuyer exactement, grâce à une armature extérieure à vis, le fond d'un réfrigérant en cuivre où circule de l'eau froide.

Avant d'être ainsi soumis aux vapeurs fluorhydriques, le disque de verre doit avoir été préalablement lavé aux acides, à l'eau, à l'éther, à l'alcool et encore à l'eau distillée, enfin séché. Après dessiccation, il reçoit l'impression d'un cachet imprégné de vernis à l'alcool, assez épais laissant en son centre un cercle de 3 mm. de rayon ; dans ce cercle, on trace à la plume enduite de vernis deux diamètres perpendiculaires. La morsure de FH s'exercera donc seulement sur les quatre petits cadrans en croix restés libres au centre du disque et parfaitement nets (fig. 2. A).

(1) On remarquera, en passant, que les lames de quartz ordinaires, ne sont pas attaquées, à froid, par de petites quantités d'acide fluorhydrique.

Tout étant ainsi préparé, on chauffe au bain de limaille métallique d'abord lentement jusqu'à 80° le fond du petit creuset, on laisse refroidir et recommence l'opération, enfin on porte 1 h. à 220-230°. Ceci fait, on retire le disque de verre on le lave à l'alcool, à l'eau et on le sèche. Quand on a bien opéré, la croix formée par les quatre cadrans qui ront restés sans vernis exposés aux vapeurs de FH est visible à l'œil nu jusqu'au 100e de milligr. de fluor (voir *fig.* 3). Avec des quantités moindres, il faut pour l'apercevoir insuffler l'haleine sur la lame légèrement refroidie, et regarder par réflexion sur fond noir. La gravure saute aux yeux au moment ou la légère buée va disparaître. L'apparition de cette croix à cadrans empêche toute indécision lorsque pour des quantités de fluor inférieures au 100e de milligr., elle n'apparaît que durant une fraction de seconde. De simples traits, ou l'écriture n'ont plus la même rapide visibilité. Deux millièmes de milligramme de fluor et même un millième peuvent être ainsi décelés. Des essais faits à blanc avec notre acide sulfurique exempt de fluor, même additionné d'une trace de HCl ou de NO^3H, n'ont donné aucun indice.

Nous avions, au début de ces recherches, pensé que nous pourrions peut-être apprécier les quantités de fluor par l'aspect de cette gravure comparée à des types préparés d'avance. Mais, nous avons reconnu que cette méthode très sensible, il est vrai, était trop capricieuse. L'état de la surface et la nature du verre influent beaucoup sur les résultats.

Mais les indications que fourni la gravure sur verre permettent une approximation suffisante pour régler les proportions du sulfate barytique fluoré qu'on aura à prendre pour l'attaque du cristal et le dosage colorimétrique définitif du fluor.

N° 125. — Dosage de l'acide chloreux, par M. G. LASÈGUE.

(12.7.1912)

Au cours de recherches sur l'acide chloreux, j'ai été amené à rechercher dans quelles conditions le peu de solubilité de son sel de plomb pourrait offrir un mode de dosage.

Caractères. — Le chlorite de plomb se présente sous forme de lamelles jaunes, cristallines, très brillantes; il est peu soluble dans l'eau (0,07 0/0 à la température de 17°) et pratiquement insoluble dans l'alcool à 80 0/0. Chauffé vers 100°, il se transforme lentement et sans perte de poids en un mélange de chlorure et de chlo-

rate; chauffé rapidement, il se décompose brutalement en chlorure de plomb et oxygène; il oxyde lentement l'alcool à froid.

Technique du dosage. — Le chlorite en solution, ne contenant pas d'alcali libre, est précipité par un excès d'une solution de nitrate de plomb. Après agitation, on ajoute 6 volumes d'alcool à 85° et on laisse reposer une heure, temps au bout duquel l'action du précipité sur l'alcool est complètement négligeable. On jette sur un filtre taré après dessication dans le vide, le tout est desséché dans les mêmes conditions sur de l'acide sulfurique et pesé de nouveau.

J'ai obtenu, par cette méthode, dans l'analyse du chlorite de baryum 43,69 0/0 d'acide chloreux (Th. 43,75).

Si la solution de chlorite contient un excès d'alcali, comme cela arrive souvent dans les produits de la saturation du peroxyde de chlore, on traite la solution par le nitrate de magnésium, qui donne un précipité de magnésie et le nitrate de l'alcali, primitivement libre (1); le dosage est ensuite terminé comme précédemment.

Ce procédé de dosage de l'acide chloreux permet de le séparer de tous les autres acides oxygénés du chlore et même de petites quantités d'acide chlorhydrique. A titre d'exemple, je citerai l'analyse d'un mélange de chlorate, chlorite, hypochlorite et chlorure de baryum exécuté en vue d'établir le mode de décomposition de l'acide chloreux (2).

1° Une première prise d'essai a servi à doser l'acide chloreux par pesée du précipité de chlorite de plomb en suivant la technique exposée plus haut;

2° Une seconde prise + iodure de potassium + acide chlorhydrique a libéré de l'iode provenant du chlorite + hypochlorite. Cet iode était titré à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium; en retranchant celui provenant du chlorite, dont la quantité est indiquée par le 1er dosage, on a l'hypochlorite seul.

Il est nécessaire, pour que le chlorate n'ait pas d'action sur l'acide iodhydrique, de se placer dans une liqueur très étendue. La quantité d'iode libéré par le chlorate de baryum est totalement négligeable avec une liqueur contenant 0gr,3 de ce sel dans 500 cc. d'eau;

3° Dans une troisième prise, le chlorite et l'hypochlorite étaient

(1) Il est avantageux d'opérer cette précipitation dans un ballon jaugé, puis, après avoir affleuré et laissé reposer, de faire des prises à la pipette dans le liquide clair.

(2) Lasègue, *C. R.*, t. 155, p. 158; 1912.

réduits à l'état de chlorure par une solution titrée et employée en quantité exacte d'un arsénite alcalin. Le dosage au nitrate d'argent donnait le chlore provenant de l'hypochlorite + chlorite + chlorure. Les deux premiers, connus, étaient retranchés. Enfin, la liqueur séparée du chlorure d'argent, réduite par le nitrite de sodium, donnait, à l'état de chlorure, tout le chlore primitivement à l'état de chlorate.

J'ai obtenu les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore à l'état de chlorure.....	13.1	12.5
— d'hypochlorite.....	11.92	12.5
— de chlorate.....	37.48	37.5
— de chlorite.....	37.34	37.5

(Laboratoire d'Enseignement de Chimie de la Sorbonne.)

N° 126. — Sur une nouvelle méthode générale de dosage de l'acide tartrique; par MM. André KLING et D. FLORENTIN.

(26.7.1912)

Les anciennes méthodes de dosage de l'acide tartrique dans les tartrates normaux laissant à désirer, l'un de nous a proposé, il y a quelque temps (1), une nouvelle méthode basée sur la précipitation de l'acide tartrique à l'état de racémate de chaux $(C^4H^4O^6)^2Ca, 8H^2O$,

Mais la méthode n'est plus applicable dès que la liqueur contient des proportions notables de métaux capables de fournir des émétiques avec l'acide tartrique. On sait en effet que les métaux donnant des sesquioxydes de la forme M^2O^3 sont particulièrement aptes à fournir avec l'acide tartrique des *complexes* dans lesquels l'oxyde et l'acide sont *dissimulés*. Il en résulte que la présence de fer, d'alumine, d'antimoine sera particulièrement gênante pour le dosage et, en effet, dès que la dose de ceux-ci dépasse 0,4 à 0,5 0/00, la méthode décrite donne des résultats notablement trop faibles.

Or, il y a un grand intérêt à pouvoir effectuer correctement ce dosage même en présence des métaux gênants, car certains produits naturels : tartres, lies, etc., renferment des doses notables de fer ou d'alumine.

Nous avons été assez heureux pour étendre la méthode précitée au cas où la liqueur renferme des éléments gênants, et pour la

(1) A. KLING, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 7, p. 567.

rendre générale, alors que les anciennes méthodes sont totalement inapplicables dans ce cas.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Nous avons pensé à engager les métaux gênants dans une combinaison suffisamment stable dans le milieu de précipitation pour que l'acide tartrique soit libéré et puisse passer complètement à l'état de racémate. L'acide citrique nous a semblé tout indiqué pour déplacer l'acide tartrique, car lui-même donne avec ces métaux des combinaisons complexes.

L'expérience a bien vérifié ces considérations théoriques et l'adjonction d'acide citrique à la solution libère complètement l'acide tartrique qui, dès lors, précipite *intégralement* à l'état de racémate de chaux. A la vérité, des essais nous ont montré que l'acide citrique en nature avait l'inconvénient d'augmenter l'acidité de la liqueur et par là même la solubilité du racémate, c'est pourquoi nous lui avons substitué le citrate biammonique qui, tout comme l'acide dont il dérive, se combine aux métaux gênants pour donner des complexes et libère l'acide tartrique.

Tout d'abord nous avons tenu à nous assurer à nouveau que l'acide citrique ne gênait pas la précipitation du racémate même à dose assez élevée, ce que l'un de nous avait déjà constaté du reste par quelques essais succints au cours d'un travail précédent.

Voici les résultats obtenus :

N°s des essais.	Teneur en acide nitrique.	Nombre obtenu.	Nombre théorique.
	gr	gr	gr
1	0,000	0,198	0,195
2	0,200	0,197	0,195
3	1,000	0,196	0,195
4	2,000	0,187	0,195

On constate donc que des doses d'acide citrique atteignant plus de 5 fois le poids d'acide tartrique à doser ne gênent en rien la précipitation et qu'un fléchissement des résultats ne s'accuse que pour des doses d'acide citrique décuples du poids d'acide tartrique.

En outre, le citrate d'ammoniaque ajouté à la solution tartrique présente la propriété avantageuse de diminuer sensiblement la proportion de tartrate gauche de chaux entraîné par le précipité de racémate lors de la première précipitation. C'est là un résultat avantageux car, dans le cas d'un précipité de racémate chargé en tartrate gauche, même en le redissolvant et le reprécipitant, on obtient des nombres parfois un peu forts.

Cette modification de l'entraînement de tartrate gauche de chaux est mise en évidence par l'expérience ci-dessous :

Après 12 heures de précipitation :

Teneur en citrate.	Acide tartrique Trouvé.	Acide tartrique Calculé.
gr 0,000	gr 0,207	gr 0,204
0,500	0,2046	0.204

D'ailleurs, nous avons vérifié directement que le citrate augmentait la précision des résultats par suite d'un moindre entraînement de tartrate gauche, et non par suite de compensation d'erreurs de sens inverse. A cet effet, le racémate provenant des premières précipitations a été dissous dans une solution saturée de molybdate d'ammoniaque (qui, comme on le sait, exalte considérablement le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique). Le racémate, dans le cas où il a été obtenu en présence de citrate d'ammoniaque, dévie beaucoup moins à gauche la lumière polarisée que dans le cas contraire (la déviation diminue du 1/3 environ).

Nous avons essayé également de diminuer l'entraînement du tartrate gauche de chaux en réduisant la dose du tartrate gauche d'ammoniaque indiquée dans la précédente note (1), mais ce procédé n'est recommandable que si la liqueur ne renferme pas de métaux gênants car dans ce cas, même en présence de citrate d'ammoniaque, il est nécessaire d'avoir un excès de tartrate gauche pour que la précipitation soit complète.

Il est à remarquer que le citrate retarde la précipitation du racémate, aussi est-il nécessaire, dans le cas où il est présent, d'attendre 4 à 6 heures pour avoir une précipitation totale. Enfin, dans le cas où la liqueur renferme en outre des doses notables de métaux gênants, la précipitation est encore ralentie et il est nécessaire cette fois d'attendre 12 heures (une nuit) avant de le jeter sur filtre.

De tout ceci, nous concluons que la présence d'un citrate ne gêne pas la précipitation et qu'en diminuant l'entraînement du tartrate gauche par le racémate, il augmente la précision des résultats. Aussi proposons-nous de modifier légèrement la première méthode et d'ajouter *dans tous les cas* de dosage d'acide tartrique une certaine quantité de citrate d'ammoniaque avant de précipiter le

(1) *Loc.cit*

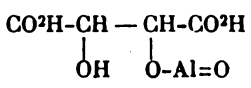
racémate. Nous exposerons plus loin avec détails cette nouvelle technique.

DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE EN PRÉSENCE DE FER ET D'ALUMINE.

En l'absence de citrate, des doses mêmes faibles d'alumine ou de fer influencent considérablement les résultats du dosage de l'acide tartrique par quelque méthode que ce soit ainsi que le fait ressortir le tableau suivant :

	Al^2O^3 par litre	Acide tartrique par litre.		
		Méthode au racémate sans addit. de citrate.	Méthode officielle.	Théorie.
Solution d'ac. tartrique.....	0,01	3,96	»	3,97
—	0,10	3,23	»	3,97
Solution de tartrate de Na..	0,00	3,18	3,00	3,20
— ..	0,08	2,96	2,88	3,20

Mais dès que l'on met de l'acide citrique ou mieux du citrate d'ammoniaque, il est possible d'avoir une précipitation intégrale du racémate même en présence de doses d'alumine atteignant 40 0/0 du poids d'acide tartrique, c'est-à-dire bien supérieure à la quantité nécessaire pour former le complexe :



dans lequel Al^2O^3 ne représente que 33 0/0 du poids d'acide tartrique.

Voici, en effet, les résultats obtenus :

Al^2O^3	Citrate d'amm.	Acide tartrique	
		Trouvé.	Théorie.
gr	gr	gr	gr
0,0000	0,000	0,199	0,195
0,0032	0,000	0,197	0,195
0,0158	0,000	0,179	0,195
0,079	0,000	0,103	0,195
0,079	0,500	0,198	0,195
0,085	0,700	0,204	0,204

En présence de fer, nous avons obtenu des résultats analogues :

		Acide tartrique	
Fe^2O^3	Citrate d'amm.	Trouvé.	Théorie.
gr	gr	gr	gr
0,086	0,000	0,138	0,195
0,069	0,700	0,2088	0,2076
0,086	0,700	0,2076	0,2076
0,000	0,700	0,2058	0,204

La présence d'alumine et surtout de fer retarde considérablement la précipitation du racémate et il est nécessaire d'attendre 12 heures (une nuit) pour que la précipitation soit complète. Nous avons cherché quelle était la teneur maximum en Al^2O^3 ou Fe^2O^3 pour laquelle le dosage était encore exact.

Voici les résultats :

			Acide tartrique	
		Citrate d'amm.	Trouvé.	Théorie.
	gr	gr	gr	gr
Fe^2O^3,. ...	0,1296	0,750	0,204	0,2076
Al^2O^3.....	0,1264	0,750	0,2004	0,2076

Conclusion. — L'adjonction de citrate d'ammoniaque permet d'obtenir une précipitation complète de l'acide tartrique à l'état de racémate pour des teneurs en oxydes anhydres pouvant atteindre 50 0/0 environ du poids d'acide tartrique, mais à partir de 60 0/0 l'erreur atteint 2 0/0 environ dans le cas du fer et 3.5 0/0 dans le cas de l'alumine.

Néanmoins, on peut encore parvenir à doser exactement l'acide tartrique en présence de très grandes quantités de fer, d'alumine, etc., grâce à des procédés que nous décrirons plus loin.

DOSAGE EN PRÉSENCE DE CUIVRE ET D'ANTIMOINE.

Nous avons appliqué cette même méthode au cas du cuivre et de l'antimoine, en particulier au dosage de l'acide tartrique dans l'émétique d'antimoine.

Dans le cas du cuivre, nous avons obtenu les résultats suivants :

		Acide tartrique.	
CuO	Citrate d'amm.	Trouvé.	Théorie.
gr	gr	gr	gr
0,058	0,000	0,2006	0,2041
0,058	0,700	0,2053	0,2041

Le premier essai de ce tableau montre que le cuivre en *solution acide* apporte peu de trouble au dosage, même en l'absence de citrate, ce qui s'explique aisément en considérant que l'acide tartrique ne donne de complexe véritable qu'en milieu alcalin. Au contraire, le complexe que donne l'antimoine, tout comme ceux de fer et d'alumine, sont stables en milieu acétique, ce qui rend impossible la précipitation intégrale du racémate sans adjonction de citrate.

La méthode a été essayée dans le cas de l'antimoine avec de l'émétique pur, préalablement desséché à 100° de façon à lui faire perdre sa 1/2 molécule d'eau de cristallisation.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats :

	Poids d'émétique.		Citrate d'amm.	Acide tartrique. Trouvé.	Acide tartrique. Calculé.
	gr		gr	gr	gr
Emétique N° 1....	0,400	non	0,000	0,1212	0,181
—	0,400	desséché	0,700	0,183	0,181
—	0,400	séché	0,700	0,188	0,186
Emétique N° 2....	0,400	à 100°	0,700	0,1845	0,186

DOSAGE EN PRÉSENCE DE DOSES MASSIVES DE MÉTAUX.

On a vu plus haut que, par l'introduction d'une quantité suffisante de citrate d'ammoniaque, on peut arriver à doser correctement l'acide tartrique en présence d'oxyde de fer et d'aluminium à la condition que les oxydes ne dépassent pas la teneur de 50 à 60 0/0 (par rapport à l'acide tartrique à doser, mais qu'au delà de ces limites le procédé était à nouveau en défaut.

Aussi nous sommes-nous préoccupés de rendre la méthode tout à fait générale en l'étendant au cas où les métaux gênant la précipitation se trouvent en dose massive par rapport à l'acide tartrique.

Nous y sommes parvenus en précipitant la moyenne partie des métaux gênants à l'aide de réactions s'effectuant en milieu acide par un acide minéral (HCl), car dans ce milieu le complexe est détruit et le métal peut précipiter intégralement sans entraîner d'acide tartrique.

1°) *Cas de l'alumine.* — Nous avons précipité la plus grande partie de celle-ci à l'état d'alun d'ammoniaque en solution légèrement chlorhydrique. A cet effet, la solution renfermant l'alumine et l'acide tartrique est additionnée de sulfate d'ammoniaque en

quantité plus que suffisante pour former l'alun $(SO^4)^3Al^2,SO^4Am$. On ajoute quelques gouttes de HCl à 22°B et on concentre à petit volume (25 à 30 cc.); puis la liqueur est additionnée de son volume d'alcool à 95° ; on obtient ainsi une cristallisation d'alun d'ammoniaque que l'on sépare par filtration sur un petit entonnoir de Büchner. Les cristaux sont lavés soigneusement avec de l'alcool à 55-60°, puis le filtrat est évaporé de façon à chasser la majeure partie de l'alcool. Dans cette dernière liqueur étendue d'eau en quantité convenable, le racémate est enfin précipité après addition de citrate d'ammoniaque (en vue d'éliminer l'action gênante des petites quantités d'alumine qui ont échappé à la précipitation à l'état d'alun).

On s'est assuré que l'alun d'ammoniaque ainsi précipité n'entraînait pas d'acide tartrique car, dissous dans l'eau, il ne réduit pas le permanganate à l'ébullition en milieu sulfurique.

Voici le résultat de nos essais :

		Acide tartrique	
Al^2O^3	Citrate d'amm.	Trouvé.	Théorie.
gr	gr	gr	gr
0,600	0,700	0,2046	0,2076
0,600	0,700	0,2052	0,2076

2°) *Cas du fer.* — Nous avons éliminé la majeure partie du fer à l'état de sulfure ferreux (FeS) en milieu acétique. La solution contenant le sel ferrique ($FeCl^3$) est additionnée d'acétate de soude et de quelques gouttes d'acide acétique, puis dans la solution chaude on fait passer un courant de H^2S. Le précipité de sulfure de fer est filtré, la liqueur est portée à l'ébullition pour chasser H^2S et, après neutralisation partielle de l'acide acétique par NH^3, le racémate est précipité suivant la méthode générale.

Résultats des essais :

		Acide tartrique	
Fe^2O^3	Citrate d'amm.	Trouvé.	Théorie.
gr	gr	gr	gr
0,432	0,500	0,2052	0,2076
0,432	0,500	0,2064	0,2076

3°) *Cas du cuivre et de l'antimoine.* — Le cuivre et l'antimoine sont éliminés par H^2S en solution chlorhydrique. Après séparation du sulfure, la liqueur est portée à l'ébullition pour chasser H^2S, puis neutralisée par NH^3, et le racémate est précipité en présence de citrate d'ammoniaque.

Les deux tableaux suivants résument nos expériences :

$SO^4Cu.5aq.$	Citrate d'amm.	Acide tartrique Trouvé.	Acide tartrique Théorie.
gr 0,500	gr 0,500	gr 0,2058	gr 0,2076
0,500	0,500	0,2058	0,2076

$SbCl^3$	Citrate d'amm.	Acide tartrique Trouvé.	Acide tartrique Théorie.
gr 0,500	gr 0,500	gr 0,2064	gr 0,2076
0,500	0,500	0,2064	0,2076

PRATIQUE DE LA MÉTHODE DÉFINITIVEMENT ADOPTÉE POUR LE DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE A L'ÉTAT DE RACÉMATE DE CHAUX.

L'étude qui précède nous ayant prouvé qu'à tous les points de vue l'addition de citrate d'ammoniaque aux solutions tartriques était avantageuse, nous avons modifié légèrement le procédé publié par l'un de nous et nous nous sommes arrêtés pour effectuer le dosage de cet acide, au mode opératoire suivant :

Solutions employées. — A. Une solution de citrate biammonique renfermant 50 gr. de citrate au litre ;

B. Une solution de tartrate gauche d'ammoniaque pur rigoureusement exempt du tartrate droit (1) contenant 20 gr. de tartrate par litre à laquelle on ajoute 5 à 6 cc. de formol pour en assurer la conservation ;

C. Solution acétique d'acétate de chaux obtenue en dissolvant 16 gr. de carbonate de chaux chimiquement pur dans 120 cc. d'acide acétique cristallisable et en complétant à 1 litre ;

D. Une solution de HCl renfermant 40 gr. d'acide à 22°B par litre ;

E. Une solution renfermant : 5 gr. de CO^3Ca dissous dans 20 gr. d'acide acétique, et 100 gr. d'acétate de soude par litre ;

F. Une solution de MnO^4K à 16 gr. environ par litre. Cette dernière solution est titrée par rapport à une solution d'acide tartrique pur de titre connu (déterminé volumétriquement à l'aide d'une solution KOH N/10).

Pour effectuer un dosage d'acide tartrique, qu'il y ait ou non en présence des métaux gênants, on ajoute à la solution tartrique ramenée à un volume de 150 cc., environ 10 à 15 cc. de la solution

(1) Voir pour sa préparation le *Bull. Soc. chim.*, 1910, t. 7, p. 571

A (citrate d'ammoniaque) puis successivement 25 cc. de la solution B et 20 cc. de la solution C, on mélange avec un agitateur et on abandonne quelques heures ; la durée de ce repos doit atteindre 12 heures dans le cas où la liqueur renferme des quantités appréciables de métaux gênants (Fe, Al, Sb).

Ce temps écoulé, le précipité est jeté sur filtre, lavé à l'eau froide, puis le filtre est percé et le précipité entraîné à l'aide d'un jet de pissette dans un vase à précipiter. On ajoute 20 cc. de la solution chlorhydrique D avec laquelle on lave le filtre. La dissolution du racémate terminée, on étend à 150 cc. et on additionne le liquide de 40 à 50 cc. de solution E. Après avoir amené la liqueur vers 80° au bain-marie on l'abandonne au refroidissement quelques heures, puis le précipité est jeté sur filtre, lavé et dissous sur le filtre même à l'aide d'une solution chaude d'acide sulfurique à 10 0/0 en volume (1). Cette solution est recueillie dans une capsule de porcelaine, elle est portée à l'ébullition et titrée en faisant tomber goutte à goutte le MnO^4K, tout en agitant et en continuant à faire bouillir. Le nombre obtenu pour l'acide tartrique contenu dans le racémate, divisé par 2, fournit celui qui correspond à l'acide tartrique droit, contenu dans la solution analysée.

APPLICATIONS QUI ONT ÉTÉ FAITES DE CE PROCÉDÉ.

Cas des tartres et des lies. — La méthode de précipitation de l'acide tartrique à l'état de racémate de chaux en présence de citrate d'ammoniaque s'applique très bien au dosage de cet acide dans les tartres et dans les lies qui renferment des quantités de fer, d'alumine plus ou moins importantes.

A cet effet, on dissout dans l'eau chaude légèrement acidulée par quelques gouttes de HCl, la quantité de tartre ou de lies que l'on suppose renfermer approximativement $0^{gr},200$ d'acide tartrique (de $0^{gr},300$ pour les tartres riches à 2 gr. pour les lies). La liqueur après refroidissement complet est filtrée, ramenée à 150 cc., on ajoute 10 à 15 cc. de la solution de citrate d'ammoniaque A, on neutralise la plus grande partie de l'acide chlorhydrique par NH^3, puis on additionne la liqueur d'acétate de soude (2) et on précipite le racémate suivant la méthode générale.

(1) La teneur en SO^4H^2 influençant le dosage au permanganate, il est indispensable de titrer la solution F de MnO^4K, ainsi que celle du racémate qu'on lui compare, dans un milieu contenant à peu près toujours la même teneur en SO^4H^2 ; l'emploi d'acide sulfurique à 10 0/0 en volume est en particulier très commode.

(2) Il peut arriver qu'à ce moment il se produise un léger louche dû à la précipitation d'alumine ; il n'y a pas lieu de s'en préoccuper, on ajoute une nouvelle quantité de citrate d'ammoniaque et on continue le dosage.

Voici les résultats que nous avons obtenus avec un tartre commercial :

Poids.	Citrate d'amm.	Acide tartrique 0/0.
gr	gr	
0,303	0,000	67,1
C,252	0,000	66,6
0,300	0,500	68,6

Le même tartre précipité par l'alcool 95°, puis titré par KOH N/10 (méthode Berthelot et de Fleurieu) nous a donné : Acide tartrique 61.0 0/0.

Nous avons dosé l'acide tartrique dans une lie renfermant 6.48 0/0 de cendres minérales.

La méthode au racémate-citrate nous a donné 10.3 0/0 d'acide tartrique, tandis que la méthode de précipitation du bitartrate de potasse par l'alcool ne nous en a donné que 6.75 0/0.

Afin de voir l'influence des substances minérales que renfermait cette lie sur la précipitation du racémate, nous avons dissous les cendres provenant de 2 gr. de lie dans de l'eau acétique et la solution obtenue a été ajoutée à une quantité connue d'acide tartrique, puis celui-ci a été précipité à l'état de racémate en présence et en l'absence de citrate. Voici les résultats :

	Acide tartrique	
	Trouvé.	Théorie.
	gr	gr
Présence de citrate.....	0,2088	0,2076
Absence de citrate.....	0,1980	0,2076

Nous nous sommes assurés, indirectement il est vrai, que les substances organiques que les lies renferment n'avaient pas d'influence sensible sur la précipitation du racémate ; à cet effet 1 gr. de lie renfermant 10.3 0/0 d'ac. tartrique a été additionné de 0gr,1038 d'acide tartrique pur, or le dosage de l'acide tartrique total nous a donné 0gr,210 au lieu du nombre théorique : 0gr,2064, somme de l'acide tartrique pur et de l'acide trouvé préalablement dans la lie.

Conclusions.

En résumé, la méthode au racémate pour le dosage de l'acide tartrique se présente comme une méthode générale applicable aussi bien dans le cas du dosage de l'acide dans les sels métalliques que dans le cas de produits très complexes tels que les boissons fermentées, les tartres et les lies.

26 juillet 1912.

(Laboratoire municipal de Paris)

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Extraction totale de la cholestérine du sérum sanguin; H. ISCOVESCO (*C. R. Soc. biol.* p. 257-259; 2.1912. — Pour mettre toute la cholestérine du sérum en liberté, il est indispensable d'ajouter à celui-ci 1/5 de son poids de NaOH pure (4 gr., p. ex. pour 20 cc. de sérum). Cela fait, il faut saponifier 2 heures. On laisse alors refroidir et on agite 2 fois avec l'éther. Les liqueurs éthérées décantées contiennent une grande partie de la cholestérine; mais une partie assez importante reste unie aux savons du sérum, lesquels forment avec elle un complexe duquel l'éther est incapable d'extraire la cholestérine. C'est pour cela qu'il faut acidifier avec HCl le sérum saponifié et déjà extrait par l'éther : on déc. ainsi les complexes savonneux; les acides gras libérés font passer en sol. la totalité de la cholestérine. On épuise ces liqueurs acides par éther; on dessèche l'extrait éthéré, et on laisse 1 h. à 50°. On reprend le résidu par l'éther de pétrole, on ajoute à la sol. pétroléique 1/2 vol. de KOH alcool. (absolu) N/5. On agite pour saponifier les ac. gras. On ajoute H^2O en quantité égale à celle de l'alcool absolu, et on agite : les savons restent en sol. dans l'eau alcoolisée, la cholestérine est dans l'éther de pétrole. On décante, on évapore, et on purifie la cholestérine par les méthodes classiques. ARTHUS.

Dosage précis ou clinique de la cholestérine du sérum sanguin; H. ISCOVESCO (*C. R. Soc. biol.*, p. 318-210; 2.1912. — Quand on a extrait la cholestérine du sérum suivant les indications d'Iscovesco (voir ci-dessus), on peut la doser exactement par pesée, approximativement par colorimétrie, après l'avoir purifiée. Ceci fait comme il a été dit, on dessèche les résidus terminaux et on les reprend à l'ac. acétique anhydre de manière à avoir en tout 3 cc. On ajoute à cette sol. 2 cc. de chlorure d'acétyle et 1 gr. $ZnCl^2$. On chauffe au-bain marie pendant 5 min. à l'ébull.; en même temps, on chauffe un tube témoin prép. de même avec une sol. acétique titrée de cholestérine. Il se produit une couleur rouge fluorescente, qu'on mesure au colorimètre. ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 26 JUILLET 1912.

Présidence de M. HANRIOT, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. AUBERT, chimiste, 12, rue de Lesdiguières, à Paris.

M. P. ROGER-JOURDAIN, 22, rue Eugène-Flachat, à Paris.

M. J. DELPECH, Ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 31, boulevard de Port-Royal, à Paris.

Est nommé membre non résidant :

M. L. TCHOUGAEFF, professeur à l'Université de Saint-Pétersbourg.

Est présenté et nommé membre résidant :

M. J. LOUVRIER, Dr ès sciences, 11, rue de Lille, à Paris, présenté par MM. HALLER et CHARON.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La Revue générale de Chimie pure et appliquée, de Jaubert.

Un pli cacheté (n° 130) a été déposé par M. BROCHET à la date du 26 juillet 1912.

M. le PRÉSIDENT annonce que le VIe Congrès international de radiologie et d'électrologie aura lieu à Prague, du 3 au 8 octobre 1912, sous la présidence de M. le Dr J. Stoklasa, recteur de l'Ecole Technique supérieure Tchèque.

La loi de l'action de masse.

M. A. Colson affirme que les phénomènes de dissociation sur lesquels M. Le Chatelier a voulu établir la loi de l'action de masse comme une conséquence purement expérimentale, sont ceux qui se prêtent le moins à l'adaptation de cette loi. Même dans le cas le plus simple (dissociation sans changement de volume) les expériences de M. Lemoine donnent pour la constante des variations de 2 à 10, et celles de M. Bodenstein des variations de 2,45 à 1,07. Il s'agit des mélanges $[aH^2+I^2]$, les seuls auxquels M. Le Chatelier semble vouloir appliquer la loi $\frac{p_H p_I}{q^2} = k$ (q étant la pression par- [illegible] H). En réalité la loi d'action de masse s'est imposée aux [illegible] depuis que Van't Hoff l'a rattachée à la thermodyna- mi[illegible] par l'artifice des parois semiperméables ; mais son raisonnem[illegible] ne s'applique plus aux dissociations. Toutefois en appliquant un cycle rigoureusement réversible au mélange ci-dessus, [illegible]. Colson arrive à la formule d'équilibre $\frac{p_I p_H^a}{P^{1+a}} = k$.

Et celle-ci, qui n'a pas d'analogue dans le cas de dissociation avec changement de volume, dénote que la constante k est fonction de a, c'est-à-dire qu'à chaque valeur de $a > 1$ correspond une constante k.

Sur l'amidon.

M. C. Tanret expose pourquoi la pomme de terre, la châtaigne, les haricots, les lentilles... ne donnent pas d'empois par la cuisson. En examinant au microscope ces légumes cuits il a vu que les cellules qui contiennent l'amidon se détachent par frottement les unes des autres sans que l'amidon s'en échappe. Les cellules de la pomme de terre et de la châtaigne sont remplies d'empois, tandis que celles des graines des légumineuses renferment leurs granules d'amidon à peine déformés. Il n'y a donc pas de masse continue d'empois.

Si l'amidon de ces fruits et légumes est renfermé dans des cellules fermées, comment se digère-t-il dans l'économie ? Quand on fait agir la pancréatine sur ces cellules, l'amidon se dissout et se transforme, puis les cellules se désagrègent. Avec la diastase seule, les cellules se vident d'amidon mais gardent leur forme.

M. Tanret montre à la Société un échantillon d'amylopectine qu'il avait préparée il y a quelques années. Pour l'obtenir, il traite 5 p. de fécule par 1000 p. d'eau distillée bouillante. Après dépôt,

filtration et lavage des filtres, on traite le dépôt avec une grande quantité d'alcool absolu et quand il est bien déshydraté on le dessèche sur SO^4H^2, puis à 100°. Cette amylopectine délayée dans 20 p. d'eau froide donne en quelques instants un empois si épais qu'on peut renverser le tube qui le contient sans qu'il s'en écoule rien.

Quand on examine la viscosité et la transparence d'un empois, on trouve que la viscosité, variable selon les amidons, est d'autant plus faible que la température est plus élevée; c'est l'inverse pour la transparence qu'on a appréciée en cherchant à quel degré un thermomètre plongé dans l'empois cesse d'être lisible.

L'empois devenu opaque par refroidissement s'éclaircit quand on le réchauffe pour redevenir opaque par un nouveau refroidissement, et ainsi de suite pendant longtemps, ce qui montre nettement qu'il contient un corps plus soluble à chaud qu'à froid, soit de l'amylose encore peu condensée de Maquenne et Roux. L'auteur se base sur l'examen de la viscosité et de la transparence de leurs empois pour croire que les divers amidons sont constitués par des mélanges différents d'amylose et d'amylopectine.

Dosage général de l'acide tartrique.

MM. A. Kling et D. Florentin présentent une méthode générale de dosage de l'acide tartrique, applicable à tous les cas analytiques qui peuvent se présenter et particulièrement au cas de l'essai des tartres et des lies.

Chlorure de dichlorarsinobenzoyle. Ethers de l'acide benzarsinieux et de l'acide benzarsinique.

MM. Fourneau et Ochslin ont préparé à l'état de pureté le chlorure de dichlorarsinobenzoyle $C^6H^4(COCl)(AsCl^2)$ 1.4 en traitant l'acide benzarsinique par du trichlorure de phosphore qui réduit la fonction arsénique, puis par le pentachlorure de phosphore. Le chlorure arsinobenzoïque est cristallisé. Il bout à 189-190° sous 19 mm. sans décomposition. Il se comporte comme le chlorure de benzoyle vis-à-vis des alcools, des phénols, de la quinine, des aminoalcools, etc.

L'éther benzarsinique de la quinine s'obtient en oxydant par l'eau oxygénée le produit de l'action du chlorure de dichlorarsinobenzoyle sur la quinine en solution chloroformique. Il fond à 220°, est soluble à la fois dans les acides et les carbonates alcalins en donnant des solutions rigoureusement neutres. Il est très peu

soluble dans l'alcool méthylique, dans l'alcool éthylique, soluble à chaud dans l'alcool amylique. Réduit par l'hydrosulfite de soude cet éther donne la benzarsénoquinine, soluble seulement dans les acides.

Si, dans la préparation de la stovaïne, on remplace le chlorure de benzoyle par le chlorure arsénié, on obtient le chlorhydrate de dichlorarsinostovaïne, cristallisé en fines aiguilles solubles dans l'alcool bouillant, fondant à 194°, transformable par le carbonate de soude en solution aqueuse, en oxyde d'arsine correspondant au chlorure et par l'hydrosulfite de soude en benzarsinostovaïne.

L'oxyde de bensarsénogayacol cristallise d'un mélange d'acétone et d'éther en fines aiguilles groupées en houppes fondant à 192°, donnant, par oxydation en solution acétonique, l'éther bensarsénique du gayacol : fines aiguilles solubles dans l'acétone et l'alcool.

Dosage volumétrique de l'uranium.

M. Auger propose une méthode volumétrique de dosage de l'uranium permettant d'évaluer cet élément, en présence de fer et de titane, avec une approximation de 0,5 à 2 0/0 suivant les cas :

1° *En présence de fer seul* : la solution sulfurique ou chlorhydrique est réduite, au B.-M, par la grenaille de zinc amalgamé ; dans la solution filtrée, additionnée de 10 cc. de sulfocyanate à 20 0/0, on verse en chauffant une solution N/20 d'alun ferrique qui oxyde $U^{::}$ en $U^{:::}$; le dosage est terminé lorsque la nuance rouge du sulfocyanate ferrique persiste pendant 1/2 minute, la température finale étant de 45° à 75° suivant l'acidité de la solution. Le cas le plus favorable est celui d'une teneur de 10 à 15 0/0 en H^2SO^4. ;

2° *En présence de fer et de titane* : ce cas est le plus général et correspond à la composition de la solution brute obtenue dans l'attaque sulfurique des minerais d'urane ferrugineux. La solution acide est additionnée de tartrate de Na en quantité suffisante pour faire tomber au minimum la concentration des ions $H^{\cdot}$; on y verse quelques gouttes de solution d'un indicateur réductible, dans ces conditions par $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ mais non par $U^{::}$: toutes les diazines conviennent plus ou moins, mais jusqu'ici celle qui a donné les meilleurs résultats a été l'azo-induline. Tout en faisant passer un courant de CO^2 dans la liqueur, on y verse une solution sulfurique titaneuse en léger excès, ce qui provoque l'apparition d'une nuance jaune verdâtre, puis on verse goutte à goutte de la solution ferrique jusqu'à réapparition de la couleur violacée de l'indicateur,

enfin, on ajoute à la liqueur assez d'HCl pour saturer le Na introduit sous forme de tartrate. A ce moment la solution contient : $Fe^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot}$ et $U^{\cdot\cdot}$, on l'additionne de 10 cc. de sulfocyanate à 20 0/0 et termine le dosage comme en 1°. On a vérifié que le dosage de l'uranium, exact à 0,5 0/0 près, en présence de petites quantités de Fe et de Ti, donnait encore une approximation de 2 0/0 en présence de 100 p. Fe et Ti.

Dosage du manganèse.

M. Auger a observé que le manganèse, en solution sulfurique ou nitrique, est totalement précipité, même en solution très diluée et peu acide, par chauffage avec un bromate alcalin. En présence de HCl, la précipitation n'a lieu que lorsque celui-ci est totalement oxydé par l'acide bromique; on opérera en ajoutant alors de l'acide azotique et du bromate en quantité suffisante pour décomposer tout l'HCl. Le manganèse est alors à l'état de MnO^2 qui pourra, après filtration et lavage, être dosé volumétriquement par les procédés ordinaires.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU SAMEDI 29 JUIN 1912.

M. Lemoult, ayant constaté que l'oxydation au chloranile du tétraméthyl-diamidodiphénylcyclohexylméthane (n° I) $C^6H^{11}CH(Dm)^2$ conduit au vert malachite, a essayé la même action sur la base cyclohexylidénique (n° II) : tétraméthyldiamido-diphényl-cyclohexylidène-méthane $C^6H^{10}=C(Dm)^2$.

Ici encore, on obtient, avec des rendements suffisants, un beau colorant, mais celui-ci est un peu plus bleu que le vert malachite.

M. Lemoult a alors essayé l'action du bioxyde de plomb en milieu acétique étendu sur la base n° II ; quand on emploie des quantités croissantes d'oxydant, on obtient des colorants qui sont de plus en plus verts, mais si on fait agir successivement le PbO^2, on arrive à des résultats assez curieux :

1° Une première molécule de PbO^2 donne, avec une molécule de la base n° II, une très belle coloration bleu pur formée par un colorant qui teint le coton tanné en bleu ; la solution abandonnée à

el [illegible] colore assez rapidement et laisse déposer un corps qui [illegible] ans l'alcool ; il est alors formé de belles aiguilles légerement verdâtres fondant à 169° et correspondant à la formule $C^6H^8C(Dm)^2$ (n° III) ;

2° Ce composé n° III provenant de la décoloration d'une matière colorante est une leucobase, sensible à l'action du chloranile et à celle du bioxyde de plomb. Si on l'oxyde comme ci-dessus, on obtient à nouveau une magnifique coloration bleue et de belles teintures de même nuance. Mais cette coloration ne persiste pas et la décoloration commence de suite : après quelques jours, on peut isoler de la liqueur à peu près complètement décolorée, une nouvelle substance qui cristallise assez difficilement dans l'alcool et fond à 207°.

Cette substance est, à son tour, une leucobase sensible à l'action du chloranile et du bioxyde de plomb, mais la coloration se produit surtout bien avec le chloranile.

M. Lemoult, qui a fait cette communication pour prendre date, désire se réserver l'étude de ces oxydations avec colorations suivies de décolorations et communiquera ultérieurement ses autres observations sur ce sujet.

M. Pascal, à la suite de recherches réfractométriques et magnétochimiques sur les composés organométalliques (1), attire l'attention sur les difficultés qui se présentent lorsqu'il s'agit d'y mettre en évidence les propriétés additives.

L'individualité très marquée des métalloïdes et des métaux figurant dans ces composés particuliers se traduit par une répercussion sensible sur les propriétés physicochimiques moléculaires.

Parmi les résultats les plus nets, on doit signaler pour l'élément inorganique une augmentation d'environ 20 0/0 du pouvoir réfringent atomique, calculé par additivité, quand on passe des organométalliques gras aux organométalliques aromatiques.

Ce phénomène trouve son parallèle dans la dépréciation souvent notable du diamagnétisme des organométalliques aromatiques par rapport à la valeur calculée ; dépréciation qui s'accentue lorsque s'accuse le caractère métallique de l'élément inorganique, ou bien encore lorsque croît sa valence ou son poids atomique.

Par contre, dans les organométalliques gras, il y a une faible

(1) La plupart de ces corps, dont plusieurs nouveaux, ont été préparés, comme on le verra bientôt, en passant par les magnésiens des radicaux qu'ils contiennent.

exaltation du diamagnétisme théorique, qui va s'atténuant rapidement quand on remonte la série homologue.

Pratiquement, dans les dérivés butyliques et amyliques, la susceptibilité atomique du métal ou du métalloïde atteint déjà sa limite et cette limite offre, dans tous les cas bien étudiés, la particularité remarquable de coïncider presque exactement avec la susceptibilité observée directement sur l'élément pur.

Il est facile de deviner tout l'espoir qui s'attache à cette remarque. La magnétochimie des composés purement organiques a démontré qu'on pouvait indirectement retrouver ou annoncer les propriétés magnétiques naturelles des métalloïdes à faible valence ou à faible poids atomique. L'étude raisonnée des composés organométalliques gras permettra de son côté d'indiquer, avec une grande probabilité, les propriétés magnétiques des éléments sur lesquelles règne encore le doute le plus complet, par suite de la difficulté d'obtenir un corps simple, surtout un métal, à l'état de pureté magnétique, c'est-à-dire ne contenant plus une trace de métal de la famille du fer.

M. Journiaux a calculé la chaleur latente de fusion du camphre L à partir de la constante cryoscopique K qu'il avait précédemment déterminée. La formule de Van't Hoff donne $L = \frac{0,02T^2}{K} = 8^{cal},24$.

Cette chaleur latente de fusion peut se déterminer par une autre méthode qui consiste à appliquer la formule de Clapeyron : $L = \frac{E}{T}(u' - u\frac{dp}{dt})$, dans laquelle $\frac{dp}{dt}$ est donné par la courbe des tensions de vapeur du camphre en fonction de la température. Le calcul montre ici que $L = 8^{cal},24$ nombre identique à celui qui a été précédemment obtenu.

Un mode de calcul analogue fixe la chaleur latente de vaporisation du camphre à $93^{cal},3$. L'application de la formule de M. de Forcrand donne $93^{cal},5$. La moyenne de ces résultats très concordants est $93^{cal},4$. On en déduit que la constante ébullioscopique du camphre est : 49,7.

M. Boulez a déposé sur le bureau de la Section le texte d'une note destinée au *Bulletin* et intitulée : « Sur l'analyse des essences de Citronelle ».

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 127. — Cryoscopie dans la paraldéhyde ; par MM. W. LOUGUININE et G. DUPONT.

(9.8.1912)

La paraldéhyde est, aujourd'hui, un produit commercial d'un prix relativement bas et très facile à purifier par cristallisation. Ce corps est, en outre, un solvant excellent pour la plupart des produits organiques. Enfin, la détermination que nous avons faite précédemment (1) de la chaleur de fusion de ce corps (L = 25,025), nous faisait prévoir une constante cryoscopique relativement élevée (65,5).

Ces raisons, ainsi que la valeur du point de fusion (12°,6) faisaient de ce corps un solvant cryoscopique tout indiqué. Aucun travail sur ce sujet n'ayant été publié à notre connaissance (2), nous avons jugé utile d'entreprendre cette étude.

Dans le tableau ci-joint, nous avons réuni les résultats donnés par des corps dissous normaux. Pour la recherche des valeurs limites, nous n'avons pas tenu compte des expériences fournissant des abaissements de point de fusion inférieurs à 0°,5 ; les erreurs relatives dans la mesure de ces abaissements peuvent, en effet, devenir très fortes au-dessous de cette valeur.

La considération de ce tableau nous conduit aux conclusions suivantes :

1° Les valeurs de la constante cryoscopique déduites des grandeurs limites de $\frac{\Delta T}{p}$ présentent une concordance très satisfaisante. La valeur moyenne est :

$$K = 70,5$$

2° Lorsque la concentration croît, le rapport $\frac{\Delta T}{p}$ varie fortement ; nous avons appliqué à ce cas la formule récemment proposée par MM. Baud et Gay (3) et nous avons inscrit dans la dernière colonne

(1) LOUGUININE et DUPONT, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 219; 1911.

(2) MM. LESPIEAU et SIMON ont toutefois, dans une détermination inédite, trouvé une constante voisine de 70.

(3) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 119.

les valeurs du rapport $\frac{\Delta T}{T_2 \log \frac{N}{N+n}}$ qui devrait rester constant si cette formule s'appliquait (T_2 étant la température absolue de fusion du mélange, N, le nombre de molécules du solvant, n celles du corps dissous).

Mais les résultats consignés dans l'avant-dernière colonne nous montrent que la formule beaucoup plus simple :

$$\text{(I)} \qquad \Delta T = K_1 \frac{n}{N+n} \qquad \text{avec } K_1 = \frac{100K}{M_e} = 53,2$$

rend, dans les limites de concentration étudiées, encore mieux compte du phénomène (1).

Cette formule (I), qui s'obtient aisément en introduisant, dans la détermination de la formule de Van't Hoff, la loi de Raoult et Recoura et s'applique encore aux solvants anormaux, concorde mieux, en général, avec les résultats que la formule de Baud et Gay jusqu'à des concentrations moléculaires de 30 0/0 environ. On devrait, croyons-nous, l'introduire dans la pratique cryoscopique : on verrait, en effet, aisément qu'à partir d'une seule détermination, on aura en général le poids moléculaire du corps dissous, avec une précision bien supérieure à celle donnée par la formule de Raoult, par la relation très simple :

$$M = \frac{p}{N}\left[\frac{K_1}{\Delta T} - 1\right]$$

Anomalies. — La paraldéhyde, comme les hydrocarbures, donne des résultats anormaux dans la détermination des poids moléculaires de corps possédant, dans leur formule, des groupements OH. Voici quelques résultats obtenus avec de tels corps (voir le tableau, p. 908).

De ces résultats on peut conclure que, pour de tels corps :

1° Les anomalies sont moins marquées que dans le benzène ; toutefois le rapport $\frac{\Delta T}{p}$ cesse d'être une fonction linéaire de ΔT ; il semble se relever et tendre vers la valeur normale pour les dilutions extrêmes ;

2° Ces anomalies semblent décroître quand le poids moléculaire croît ; le bornéol donne des résultats presque normaux.

(1) Il y a exception pour $CHBr^3$ qui semble avoir une action sur le solvant.

Substances dissoutes.	Masse p dissoute dans 60cc. = 59gr,5 de paraldéhyde.	Abaissement du point de fusion : ΔT	$\frac{\Delta T}{p}$	Constante cryoscopique $K = \lim. \frac{\Delta T}{p} \times M \times \frac{59,5}{100}$	$\frac{\frac{\Delta T}{n}}{N+n}$	$\frac{T_2 \log \frac{N+n}{N}}{\Delta T}$
Acétophénone C^8H^8O	gr. 4,856	4°196	0,864		50,9	0,400
M = 120	2,476	2,276	0,919		51,9	0,415
	1,076	1,021	0,949		52,3	0,420
		limite.....	**0,985**	**70,32**	**52,9**	**0,428**
Anéthol : $C^{10}H^{12}O$	4,730	3,439	0,727		52,02	0,411
M = 148	2,823	2,119	0,761		52,20	0,415
	1,275	0,992	0,778		53,0	0,425
	0,417	0,344	0,824		»	»
		limite.....	**0,805**	**70,80**	**53,17**	**0,430**
	3,966	3,115	0,785		51,9	0,414

Valérianate d'amyle $C^{10}H^{20}O^2 = 172$	2,243 0,956	1,480 0,668 limite.....	0,660 0,698 **0,692**	**70,80**	52,63 » **53,39**	0,420 » **0,430**
Bromoforme $CH.Br^3 = 253$	6,282 3,794 1,974 0,731	2,864 1,730 0,910 0,329 limite.....	0,456 0,456 0,461 0,450 **0,465**	**70,02**	54,85 53,72 53,49 » **52,83**	0,435 0,428 0,429 » **0,425**
Hexachlorure de carbone $C^2Cl^6 = 237$	6,758 4,186 2,683	3,210 2,015 1,315 limite.....	0,473 0,481 0,490 **0,500**	**70,50**	53,96 53,45 53,67 **53,30**	0,427 0,426 0,429 **0,430**
Diméthylaniline $C^8.H^{11}.N = 121$	4,640 2,440 1,460	4,023 2,215 1,375 limite.....	0,867 0,907 0,942 **0,980**	**70,56**	51,31 51,74 52,76 **53,22**	0,404 0,413 0,422 **0,430**

Substances dissoutes :	Masse p de subst. dis. dans 60cc de solvant.	Abaissement ΔT du pt. de fusion	$\frac{\Delta T}{p}$	Poids mol. M calc. au moyen de la form. 1.
	gr.			
Acide acétique	4,604	5°211	1,131	94,0
$C^2H^4O^2 = 60$	2,681	3,359	1,252	88,4
	1,903	2,499	1,313	85,6
	0,596	0,906	1,520	76,3
Acide benzoïque	3,228	2,280	0,685	165
$C^7H^6O^2 = 122$	2,027	1,432	0,706	162,6
	0,575	0,452	0,786	148,5
Alcool	1,684	3,286	1,951	56,7
$C^2H^6O = 46$	0,825	1,733	2,100	54,5
	0,160	0,346	2,162	54,8
Bornéol	4,997	3,254	0,650	170
$C^{10}H^{18}O = 154$	2,812	1,936	0,688	165
	1,175	0,851	0,724	160

En résumé, la paraldéhyde se présente comme un très bon solvant cryoscopique pour les corps à poids moléculaires normaux. Sa très grande vitesse de cristallisation rend, en outre, les déterminations du point de fusion très précises, et la grandeur de sa constante cryoscopique permet d'opérer sur de faibles quantités de matière. Ce solvant semble donc, après l'acide acétique et la benzine, un des plus aptes à rendre des services dans la pratique du laboratoire. Sa conservation, sans être parfaite, est, malgré tout, suffisante.

Nous devons, en dernier lieu, signaler l'écart existant entre la constante cryoscopique trouvée, 70,5, et celle que nous avions calculée par la formule de Van't Hoff : 65,5 ; cet écart est toutefois de l'ordre de grandeur de ceux que l'on rencontre, en général, dans les essais de vérification de cette formule.

Nous pensions poursuivre plus avant cette étude ; la mort de

M. Lougunine est venue arrêter notre collaboration. Qu'il soit permis ici, à son modeste disciple, d'exprimer son souvenir reconnaissant à la mémoire de ce grand savant qui laisse dans la science une œuvre considérable et définitive.

N° 128. — Chlorure de l'acide dichlorarsinobenzoïque-1.4. Ethers de l'acide benzarsinieux et de l'acide benzarsinique, par MM. FOURNEAU et OCHSLIN.

(9.8.1912).

L'acide benzarsinique a été obtenu par La Coste en oxydant l'acide toluidinarsinique (*Liebigs Annalen*, t. **208**, p. 3), et par Bertheim (*D. ch. G.*, t. **41**, p. 1853) en traitant le diazoïque de l'acide anilarsinique par le cyanure de cuivre et la potasse. La Coste a essayé de préparer le chlorure correspondant à l'acide benzarsinique en faisant agir le trichlorure de phosphore sur ce dernier. Il a observé, comme produit immédiat de la réaction, des cristaux insolubles dans le chloroforme, qu'il n'a pas séparés, mais qui, traités par l'eau, donnaient l'acide benzarsinieux.

Le présent travail a été entrepris dans le but d'isoler, à l'état de pureté, le chlorure de l'acide dichloroarsinobenzoïque, de façon à pouvoir en faire des dérivés purs aussi facilement qu'avec le chlorure de benzoyle. Nous avons atteint notre but à l'aide de plusieurs procédés qui se ramènent tous à traiter par le pentachlorure de phosphore, soit le dichlorure benzarsinieux $AsCl^2$-$C^6H^4CO^2H$ (1), soit les produits de réduction non chlorés de l'acide benzarsinique : acide et oxyde benzarsinieux : AsO-$C^6H^4CO^2H$ et $As(OH)^2$-C^6H^4-CO^2H (2 et 3).

Nous avons constaté que les cristaux de la Coste ne sont pas le chlorure de dichlorarsinobenzoyle. Quand on distille, en effet, sous pression réduite, la masse cristalline résultant de la réaction entre le trichlorure de phosphore et l'acide benzarsinique on n'obtient que des traces du chlorure cherché. Au contraire, si on fait agir le pentachlorure de phosphore sur les cristaux de La Coste, mis en suspension dans le chloroforme, ils disparaissent rapidement sans dégagement d'acide chlorhydrique ; la solution reste claire, et l'on obtient, par la distillation dans le vide, avec des rendements presque quantitatifs, le chlorure cherché. En somme, le trichlorure de phosphore réduit la fonction arsénique et la convertit en dichlorarsine sans toucher au carboxyle ; ce dernier donne le chlorure seulement avec le pen-

tachlorure de phosphore. La première réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$5PCl^3 + 3C^6H^4(CO^2H)(AsO^3H^2) = C^6H^4(CO^2H)(AsCl^2)POCl^3 + PO^3H^3$$

Chlorure de dichlorarsinobenzoyle : $AsCl^2$-C^6H^4-COCl. — A un mélange de 250 gr. d'acide benzarsénique et de 600 de chloroforme contenu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on ajoute, peu à peu, une solution de 280 gr. de trichlorure de phosphore dans 500 gr. de chloroforme. Le mélange s'échauffe et la réaction commence déjà sans l'intervention d'une source de chaleur étrangère. On la termine au bain-marie en maintenant l'ébullition pendant une demi heure, puis on décante pour séparer l'acide phosphoreux qui s'est formé. La solution refroidie laisse déposer une masse de cristaux de dichlorure benzarsinieux (cristaux de la Coste). On y ajoute, d'un seul coup, 210 gr. de pentachlorure de phosphore et on favorise la réaction qui, du reste, se manifeste spontanément, en chauffant la solution pendant une heure, d'abord légèrement, puis à l'ébullition. Enfin on chasse le chloroforme et la plus grande partie des chlorures de phosphores volatils, et on distille le résidu dans le vide. Vers 189-190° sous 19 mm. passe un liquide qui constitue le chlorure cherché. Le rendement atteint 240 gr. (1).

Le chlorure de dichloroarsinobenzoyle, fraîchement distillé, est un liquide assez mobile, fumant à l'air humide qui, spontanément, parfois au bout d'un temps assez long, se prend en une masse cristalline. Il est soluble dans le chloroforme, l'éther, le benzène, et donne avec l'eau un précipité blanc. Il se comporte comme le chlorure de benzoyle envers les alcools, les phénols, les amino-alcools, les alcaloïdes possédant une fonction alcoolique ou phénolique comme la quinine, etc.

Analyse. — Subst. 0gr,7730 donne 0gr,2054 $As^2O^7Mg^2$. — Calculé : As 0/0, 26.23. — Trouvé : As 0/0, 26.5.

Oxyde d'arsinobenzoate d'éthyle AsO-$C^6H^4CO^2C^2H^5$. — Le chlorure benzarsinieux se dissout dans l'alcool absolu sans échauffement sensible ; la solution, précipitée par de l'eau additionnée de carbonate de soude, donne l'oxyde indiqué par la formule. On l'essore, on le lave avec de l'eau. Poudre amorphe fondant à 277°,

(1) On peut simplifier la réaction en ne décantant pas la solution chloroformique après l'addition du trichlorure. Il suffit de la refroidir et d'y ajouter le pentachlorure. Si on possède de l'oxyde benzarsinieux, il n'est pas nécessaire de faire intervenir le trichlorure de phosphore mais seulement le pentachlorure.

insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, se dissout à chaud dans l'alcool amylique, mais ne s'en sépare pas par refroidissement. Se dissout dans la soude en se décomposant, car l'acide acétique précipite, de la solution sodique, l'oxyde de l'acide benzarsinieux (formule 2), sous forme de belles aiguilles plates et brillantes ne fondant pas encore à 280°.

Ether éthylique de l'acide benzarsinique AsO^3H^2-C^6H^4-$CO^2C^2H^5$. — Cet acide s'obtient en oxydant l'oxyde précédent par l'eau oxygénée en solution alcaline puis en précipitant cette solution par l'acide chlorhydrique. Petites paillettes brillantes, solubles dans le carbonate de soude, fondant vers 260° pour se transformer immédiatement en poudre infusible.

Ether benzarsénique de la quinine AsO^3H^2-C^6H^4-$CO^2C^{20}H^{23}N^2O$. — Cet éther se prépare en faisant agir sur la quinine anhydre le chlorure de l'acide benzarsinieux puis en transformant, dans l'éther chloré obtenu, le groupe -$AsCl^2$ en -AsO^3H^2.

Deux solutions chloroformiques contenant, l'une : 280 gr. de chlorure de dichlorarsinobenzoyle pour un litre de chloroforme, l'autre : 324 gr. de quinine anhydre sont rapidement mélangées. Le mélange s'échauffe jusqu'à l'ébullition que l'on maintient ensuite pendant une demi-heure. Quand la solution est froide, on l'extrait avec trois litres d'eau qui dissout le chlorhydrate de la dichlorarsino-benzoylquinine. Dans la liqueur fortement refroidie, on verse de l'eau oxygénée jusqu'à ce qu'une goutte du mélange colore en jaune l'acide titanique, puis de la lessive de soude étendue. Dès qu'un précipité commence d'apparaître, on cesse de verser la soude et on neutralise exactement avec une solution de carbonate de soude. On essore le précipité blanc et fin qui se forme et, après l'avoir bien lavé et incomplètement séché, on le jette dans trois litres d'alcool bouillant qui, dans ces conditions, le dissout parfaitement pour le laisser déposer presqu'en entier en se refroidissant. L'éther est recristallisé dans l'alcool éthylique à 50 0/0. Il est constitué par des petits cristaux cubiques brillants, fusibles vers 200°, facilement solubles dans les acides minéraux étendus et dans les solutions de soude, de carbonate de soude et d'ammoniaque. L'eau, l'alcool, l'acétone en dissolvent très peu. Fraîchement précipité et encore humide, il se dissout avec facilité dans l'alcool éthylique bouillant mais une fois précipité de ce solvant et bien cristallisé il y est presque insoluble.

Analyse. — Subst. 0gr,2175 donne 0gr,675 CO^2 et 0gr,1110 H^2O. — Calculé pour 552gr,27 : C 0/0, 58.66 ; H, 5.30. — Trouvé : C 0/0, 58.62 ; H, 5.66.

Benzarsénoquinine (=As-C^6H^4-$CO^2C^{20}N^{23}N^2O^2$). — Une solution très légèrement alcaline de 50 gr. d'éther benzarsénique dans du carbonate de soude est additionnée d'une solution étendue de 150 gr. d'hydrosulfite de soude. Le mélange reste clair tout d'abord mais, chauffé à 50-60°, il se colore en jaune, se trouble, et une poudre jaune se dépose peu à peu, qu'on essore après une demi-heure de chauffage, qu'on lave soigneusement avec de l'eau, et que l'on sèche, dans le vide, sur de l'acide sulfurique. Ainsi préparée l'arsénoquinine contient du soufre. On peut la purifier en la dissolvant dans l'acide chlorhydrique en faisant passer un courant d'acide carbonique pour chasser SO^2 et en reprécipitant par du carbonate de soude. Poudre légère, jaune clair, insoluble dans l'eau, dans les carbonates alcalins et dans les alcalis, peu soluble dans les dissolvants organiques, soluble dans les acides. Pas plus que les autres arsénoïques la benzarsénoquinine ne peut être obtenue complètement pure, d'autant que, n'étant pas cristallisée, les caractères de sa pureté sont difficiles à préciser.

Analyse. — Subst. 0gr,3983 donne 0gr,1144 $Mg^2As^2O^7$. — Calculé : As 0/0, 14.93. — Trouvé : As 0/0, 13.87.

Stovaïne arsenicale. — Sachant que la stovaïne et, en général, les anesthésiques locaux ont une affinité particulière pour la substance nerveuse due, probablement, à la solubilité dans les lipoïdes de ces derniers de la base mise en liberté par le sérum, nous avons pensé que l'on pourrait réaliser une stovaïne arsenicale qui, introduite dans la circulation, se fixerait, de préférence, sur les centres nerveux. Nous avons donc remplacé, dans la préparation de la stovaïne, le chlorure de benzoyle par le chlorure de benzarsinyle. Nous avons ainsi obtenu le chlorhydrate de dichlorarsinostovaïne lequel, au contact du carbonate de soude se transforme en oxyde insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et qui, oxydé par l'eau oxygénée, donne l'éther benzarsénique, c'est-à-dire la stovaïne avec, en plus, le groupe AsO^3H^2. Bien entendu, ce dernier dérivé ne peut avoir aucune action anesthésique à cause de sa fonction acide libre. Il faut, pour voir apparaître le pouvoir anesthésique, réduire la fonction acide en fonction arsénoïque. Nous arrivons ainsi à un composé dont les fonctions déterminant l'action anesthésique entraînent la chaîne arsénicale et qui doit, si nos prévisions sont exactes, se fixer sur les nerfs.

Chlorhydrate de diméthylaminoéthyl-diméthyldichlorarsinobenzoylcarbinol. — Diméthylaminodiméthyléthylcarbinol 13 gr. benzène 30 gr.; chlorure de dichlorarsinobenzoyle 30 gr., benzène

30 gr. Mélanger les deux solutions benzéniques. Le mélange s'échauffe, reste d'abord homogène puis se sépare en deux couches. L'inférieure cristallise par refroidissement. On la lave avec de l'éther et on la fait recristalliser dans l'alcool absolu. Petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'acétone, très solubles dans l'eau, fondant à 194 (bloc). La solution aqueuse est très acide et paraît contenir de l'acide chlorhydrique libre et les chlorhydrates de dichlorarsine et d'oxyde d'arsine d'après l'équation réversible suivante :

$$-AsCl^2 + H^2O = -AsO + 2HCl$$

Du reste, il est à peu près impossible, par cristallisation dans l'alcool absolu, d'obtenir le chlorure tout à fait exempt d'oxyde et, en conséquence, le dosage de chlore indique toujours des chiffres légèrement trop faibles, correspondant à la présence de 4 à 5 0/0 d'oxyde. Il suffit, du reste, de 0,009 d'eau pour expliquer cette teneur en oxyde dans 4,30 de dichlorure.

Analyse. — Subst. 0gr,3000 donne 0gr,3005 AgCl ; 0gr,2871 ; 0gr,2905 AgCl. — Calculé pour $C^{14}H^{23}NO^4Cl^2$: Cl 0/0, 25.5. — Trouvé : Cl 0/0, 24.76 et 24.98.

L'oxyde s'obtient en agitant une solution aqueuse du chlorure précédent avec de l'éther et du carbonate de soude. L'éther l'abandonne sous la forme d'une huile épaisse, incristallisable, que l'acide chlorhydrique en solution éthérée transforme en chlorhydrate de dichlorarsine. Le vrai chlorhydrate de l'oxyde est sirupeux et incristallisable, il s'obtient en ajoutant à l'oxyde la quantité calculée d'acide chlorhydrique. La solution de ce chlorhydrate posée sur la langue détermine une sensation de picotement très intense et très particulière qui envahit l'arrière-gorge et peut persister plusieurs jours.

Arsénostovaïne. — Cette base est obtenue en réduisant l'oxyde par l'hydrosulfite. C'est une poudre jaune d'or, insoluble dans les dissolvants organiques, sauf au moment de sa préparation, insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans les acides.

Analyse. — Subst. 0gr,3154 donne 0gr,1196 $As^2O^7Mg^2$. — Calculé pour $C^{28}H^{30}O^6N^2As^2$: 618.38; As 0/0, 24.30. — Trouvé : As 0/0, 22.90.

Ether benzarsénique du gayacol. — A une solution de benzène (15 gr.), pyridine (15 refroidie à 0°, on ajoute une solution de chlorure de dichlorarsinobenzoyle (42 gr.) dans du benzène (30 gr.). Le mélange se liquéfie en partie, puis devient rapidement solide. On chauffe pour amener la liquéfaction complète puis on laisse

refroidir. La masse est lavée à l'eau et agitée avec du benzène et du carbonate de soude. Le benzène s'empare de l'oxyde arsénobenzoylgayacol qui, après l'évaporation du solvant, reste comme une masse pâteuse devenant rapidement solide et cristalline. Cet oxyde est très soluble dans l'acétone et peut être obtenu bien cristallisé quand on additionne d'éther anhydre sa solution acétonique. Petites aiguilles blanches, groupées en houppes, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et dans l'eau, fondant à 191° (*loc. cit.*).

Analyse. — **Subst. 0gr,4307 donne 0gr,2072 $As^2O^7Mg^2$. — Calculé : 23.58. — Trouvé : 23.23.**

La solution acétonique traitée par l'eau oxygénée et additionnée d'eau laisse déposer l'éther benzarsinique. On l'essore et on le fait recristalliser dans 4 fois son poids d'acétone. Fines aiguilles inodores, brillantes, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, dans l'acétone chaude, très solubles dans le carbonate de soude, se décomposant sans fondre à une température très élevée.

Analyse. — **Subst. 0gr,3043 séchée à 100° donne 0gr,1044 As^2S^3. — Calculé : As 0/0, 21.29. — Trouvé : As 0/0, 20.89.**

(Laboratoire de Chimie thérapeutique. Institut Pasteur.)

N° 129. — Caractères et composition d'une huile de jatropha (mahafalensis); par M. Henri BIMAR.

(12.7.1912)

La graine de jatropha mahafalensis (en malgache Betatatra) provient du sud de Madagascar; elle a été étudiée au point de vue botanique par M. Jumelle, professeur à la Faculté des Sciences.

Cette graine contient une proportion d'amandes égale à 75 0/0 et le rendement de ces amandes par extraction au sulfure de carbone est de 60 0/0.

Soumises à la presse hydraulique du laboratoire, ces amandes ont donné en première pression 14,5 0/0 d'huile.

Cette huile de couleur ambrée est légèrement fluorescente. Les constantes physiques et chimiques sont :

Densité à 15°	0,9213
Indice de réfraction à 20°	1,4648
Titre des acides gras	21°
Indice de saponification	194
— de neutralisation des acides gras	17,6
— d'iode	111,8
— d'iode des acides liquides	140
— d'acetyle	17
Essai de siccativité à 50°	26 heures

750 gr. d'huile ont été soumis à l'alcoolyse et les éthers éthyliques obtenus ont été fractionnés par distillation sous pression réduite. Après deux séries de distillation, on a obtenu trois fractions moyennes dont les constantes sont :

Fraction.	Point d'ébullition sous 5 mm. de pression.	Indice de saponification.	Indice d'iode.
1	180-185°	186	98
2	188-190°	186	105
3	193-195°	184	112

La distillation ne permet donc pas une séparation satisfaisante des acides de cette huile. Tout au plus peut-on présumer, d'après ces résultats, qu'elle ne contient pas d'acide de poids moléculaire inférieur à celui de l'acide palmitique et qu'elle renferme une assez forte proportion d'acide linoléique. Elle prend donc place parmi les huiles demi-siccatives du groupe du coton à côté de l'huile de jatropha curcas, et pourra probablement servir aux mêmes usages que cette dernière.

N° 130. — Nouvelle méthode d'analyse des essences de citronnelle ; par Victor BOULEZ.

(6.7.1912)

Les essences de citronnelle ont des compositions si variées, si différentes qu'il me semble indispensable de recourir à des méthodes d'analyses qui ne se borneraient pas, comme celles en usage, à doser globalement tous les éléments utiles sous forme de géraniol.

Ces essences sont constituées principalement d'un principe aldéhydique : le citronnellal et d'un principe alcoolique : le géraniol; et l'on ne fait aucune différence dans les résultats de l'analyse actuelle entre ces deux corps de caractère si opposé.

Il existe des essences de citronnelle contenant, par exemple, 15 0/0 de citronnellal et 50 0/0 de géraniol ; 50 0/0 de citronnellal et 40 0/0 de géraniol ; 80 0/0 de citronellal et 15 0/0 de géraniol. Toutes les teneurs respectives sont donc possibles et se rencontrent effectivement dans les essences pures suivant les origines.

Il y a donc intérêt non seulement à connaître la pureté de ces essences, mais il y a un intérêt encore plus grand à pouvoir déterminer chacun des constituants principaux, leur odeur tout à fait dissemblable donnant à chaque essence des propriétés en relation avec la proportion de chacun d'eux. Les intéressés ont certaine-

ment compris, depuis longtemps, la nécessité de pouvoir faire réellement l'analyse pratique de ces essences au lieu de « l'essai » dont on se contente jusqu'à présent et qui consiste à éthérifier par acétylation aussi bien les aldéhydes que les alcools et à exprimer le résultat en géraniol. Cette manière de faire permet seulement d'établir le titre de l'essence ou simplement sa pureté, mais ne fournit aucune indication sur ses qualités particulières découlant de sa richesse relative en aldéhydes ou en alcool qui lui donne en réalité une valeur déterminée pour tel ou tel usage industriel.

Ce n'est pas que des tentatives n'aient été faites, mais le moyen pratique n'était pas découvert quoiqu'on possède celui de doser certaines aldéhydes terpéniques par leurs combinaisons bi-sulfitiques et les alcools par l'éthérification. Mais dans le cas du citronnellal, d'après tous les auteurs, il se rencontre un empêchement pour isoler la combinaison bi-sulfitique du citronnellal, celle-ci ne se séparant pas nettement par les traitements connus des parties non combinées, car il ne se forme pas seulement deux zones de séparations, mais des zones intermédiaires ainsi que des granulations en suspension qui rendent la séparation quantitative impossible.

Par la méthode que je propose, il est facile, au contraire, de doser le citronnellal par le bi-sulfite et le géraniol par « éthérification » et cette question trouve ainsi une solution pratique.

J'opère de la manière suivante : sur un poids quelconque de l'essence à examiner, par exemple 25 gr. ou 50 gr. pesés dans un flacon d'Erlenmeyer de 500 gr. (le bas prix de l'essence de citronnelle permet d'employer ces quantités), j'ajoute 100 gr. ou 200 gr. de bi sulfite de soude concentré, préparé spécialement en saturant à refus une solution de bi-sulfite de soude commercial à 35-37° Bé avec du sulfite de soude. J'agite le mélange essence et bi-sulfite jusqu'à ce que la combinaison soit bien faite et, après un repos qui porte à 2 ou 3 heures la durée de cette partie de l'opération, je verse 100 gr. ou 200 gr. d'eau distillée et je chauffe au bain-marie pendant quelques heures en agitant aussi de temps en temps et évitant les pertes par un bouchon surmonté d'un tube. Quand la séparation est bien nette entre la partie huileuse non combinée et la partie aldéhydique sulfonée dissoute, je transvase dans un entonnoir à robinet en rinçant le flacon avec un peu d'eau. Il n'y a qu'à recueillir dans un flacon taré l'essence non combinée dont le poids indique par différence la quantité d'aldéhyde citronnellique ; sur cette essence non combinée qui renferme les alcools, on dose par acétylation le géraniol.

Il est inutile de faire ressortir la simplicité de ce procédé qui solutionne si aisément cette question assez vivement discutée et cherchée ces derniers temps surtout ; mais il est nécessaire de recommander d'observer soigneusement la technique qui vient d'être décrite, car la réussite est due d'abord à la préparation du bi-sulfite, ensuite à la durée de l'opération, au chauffage et à l'agitation. Si la séparation n'était pas nette au moment où on l'a arrêtée, on remettrait à chauffer jusqu'à ce qu'il n'y ait que deux zones tout à fait distinctes. Le bi-sulfite de soude préparé comme je l'indique me sert aussi à la séparation d'autres aldéhydes.

Tableau d'analyses de quelques essences de citronnelle par la méthode Boulez.

	(I).	(II).	(III).	(IV).
Citronellal.....	18.00 %	19.00 %	58.00 %	63.00 %
Géraniol.....	44.28	45.59	36.16	35.56
Total.....	62.28	64.59	94.16	98.56

Tableau d'analyse de deux de ces essences I et IV par l'acétylation telle qu'elle se pratique habituellement.

	(I).	(IV).
Citronellal et géraniol exprimé en géraniol...	62.07 %	81.50 %

(Communiqué à la Section de Lille le 19 décembre 1911.)

BIBLIOGRAPHIE

Les Nouveautés chimiques pour 1912, par **C. POULENC**, docteur ès sciences, 1 vol. in-8° de 338 pages, avec 236 figures. (Librairie J.-B. BAILLIÈRE et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris.)

M. Poulenc conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Signalons en particulier les nouveaux thermomètres à tension de vapeurs saturées et le très ingénieux spectro-

graphe à prisme de quartz de Féry, appareils propres à de multiples emplois industriels.

Dans le second chapitre se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouvera décrits de nouveaux dispositifs de chauffage, de nouveaux brûleurs, de nouveaux dispositifs d'appareils destinés à la distillation, de nouveaux types de réfrigérants, etc.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. On y trouvera décrits le nouveau calcimètre de Neveu et l'appareil pour le dosage de l'azote dans les nitrates, le coton-poudre et les éthers nitriques, le dispositif de H. de Nolly pour le dosage rapide du carbone total dans les fers, aciers, fontes et ferro-alliages, plusieurs nouveaux uréomètres et l'appareil de Breteau, destiné à la destruction complète des matières organiques dans la recherche des poisons minéraux.

Dans le cinquième et dernier chapitre sont classés les appareils intéressant la bactériologie.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

L'organisation des travaux de recherches dans un laboratoire de chimie physique; **Ph. A. GUYE** (*J. Ch. Ph.*, t. **10**, p. 154-161; 3.1912).

Vitesses de réactions dans les systèmes hétérogènes à plusieurs phases; **J. BOSELLI** (*J. Ch. Ph.*, t. **10**, p. 3-72; 3.1912). Voir *Bull.* (4), t. **9**, 1087.

Recherches sur quelques vitesses de réaction entre corps gazeux. Contribution à la question des faux équilibres chimiques; **E. BRINER** (*J. Ch. Ph.*, t. **10**, p. 129-144; 3.1912). — Si l'on remarque qu'un mélange gazeux, contenu dans un récipient, constitue en réalité un système hétérogène, on trouve pour les nombreuses anomalies observées dans les réactions des explica-

tions très naturelles : les arrêts des réactions avant l'équilibre, difficilement conciliables avec les conceptions atomistiques, seraient alors de très grands ralentissements, et les zones de faux équilibres devraient être considérées comme des zones où les réactions sont extrêmement lentes et de plus irrégulières.

A. BOUCHONNET.

Cristalloïdes et colloïdes ou état moléculaire et état micellaire; **G. MALFITANO** (*Ann. Chim. Phys.*, (8), t. **25**, p. 159-253; 2.1912). — Le caractère de colloïde apparaît dans les complexes, lorsque les mol. groupées dans leur noyau sont tout à fait insolubles; si le nombre ou le volume de ces mol. insol. est très grand, ce qui n'est possible que par la voie de complexité d'ordre naissant, il faut que ces complexes ne soient capables d'exister individuellement qu'à l'état ionisé. Ces conditions sont favorisées par l'accroissement de valence de l'ion qui confère la charge aux noyaux. Il est indispensable aussi que les ions qui composent le noyau soient simples et monovalents. A. BOUCHONNET.

Détermination à diverses températures de la conductibilité calorifique du graphite et du sulfure cuivreux; **ICOLE** (*Ann. Chim. Phys.*, (8), t. **25**, p. 137-144; 1.1912).

Recherches magnétochimiques; **P. PASCAL** (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **25**, p. 289-377; 3.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 811 et t. **9**, p. 1081 et 1088.

Potentiel d'effluve et potentiel de décharge dans les gaz très raréfiés; **E. BOUTY** (*Ann. Chim. Phys.*, (8), t. **25**, p. 430-432; 3.1912).

Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium; **W. BRONIEVSKI** (*Ann. Chim. Phys.*, (8), t. **25**, p. 5-125; 1.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 852 et 1092).

Dissociation de tartrates, malates et camphorates d'amines, mise en évidence par le pouvoir rotatoire; **J. MINGUIN** (*Ann. Chim. Phys.*, (8), t. **25**, p. 145-159; 2.1912). — Le p. rot. permet de montrer que les amines grasses, bases fortes, donnent avec l'ac. tartrique des bases non hydrolysables, tandis que les sels d'amines aromatiques s'hydrolysent, ce qui est conforme aux lois de la chimie physique appliquée à ces bases faibles, et que, de

plus, ces amines aromatiques ne peuvent fournir des tartrates neutres. L'hydrolyse des malates d'amines grasses n'existe pas en sol. aqueuse. Avec les amines cycliques, les sels existent en sol. alcool. à 90°; leur p. rot. est droit. Ils sont hydrolysés. Le malate acide d'aniline crist. et f. à 132°. Quand on essaye de faire le sel neutre, même en présence d'un excès d'aniline, on obtient toujours le sel acide. Le malate acide de diéthylaniline f. à 67°. Les camphorates d'amines aromatiques n'existent pas à l'état de dissolution. Si l'on cherche à produire le camphorate d'aniline solide par évaporation d'une sol. alcool. d'ac. camphorique et d'aniline, on tombe toujours sur l'ac. camphorique, F. 188°. D'une façon générale, le p. rot. permet de déceler l'hydrolyse d'une mol. active de la forme $S = A + B$ et, jusqu'à un certain point, permet d'apprécier la force des composants par la quantité du constituant non actif qu'on est obligé d'ajouter pour arriver à une déviation constante (déviation permanente). A. BOUCHONNET.

Etude des rayons émis par les métaux alcalins; E. HENRIOT (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **25**, p. 377-404; 3.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. **302**.

La constitution de l'eau; J. DUCLAUX (*J. Ch. Ph.*, t. **10**, p. 73-109; 3.1912). — L'étude de la variation du coeff. de dilatation de l'eau avec la pression conduit à assigner à la formule de la glace une formule intermédiaire entre $(H^2O)^9$ et $(H^2O)^{12}$. L'étude de la variation de la compressibilité avec la T montre que la variation relative pour 1° de la quantité de glace dissoute dans l'eau à 0° est supérieure à 0.02. Ce résultat, combiné avec l'équation de van't Hoff, relative au déplacement des équilibres chimiques avec la T, montre que la chaleur de dépolymérisation d'une mol. de glace dissoute est supérieure à 3.000 calories. L'étude de la chaleur spécifique de l'eau indique alors que la mol. de glace a une polymérisation supérieure à $(H^2O)^6$. L'échauffement de l'eau produit, en même temps que la dilatation de la partie non polymérisée, la fusion d'une partie de la glace, d'où résulte une contraction qui diminue le coeff. de dilatation de l'eau. Un litre d'eau contient à 0°, environ 200 gr. de glace; au voisinage de 0° cette quantité diminue d'environ 4 gr. par degré. La chaleur spécifique de la glace dissoute est 0,62; celle de l'eau non polymérisée 0,99. A. BOUCHONNET.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 131. — Sur les gaz de l'aluminium ; par MM. Marcel GUICHARD et Pierre ROGER-JOURDAIN

12.7.1912

L'étude de l'altération de l'aluminium, a fait déjà l'objet de travaux étendus, et pourtant les causes de cette altération sont parfois très difficiles à déceler.

L'analyse des perturbations produites par l'altération de l'aluminium est donc d'un certain intérêt, et c'est ce qui nous a engagés à poursuivre la recherche des gaz occlus dans divers aluminiums industriels, et à considérer leur variation en fonction de l'altération du métal.

Dumas, Kohn-Abrest (1) ont indiqué déjà la nature des gaz que l'on rencontre ordinairement dans l'aluminium.

Nos essais montrent des variations curieuses dans les proportions de ces gaz. Les échantillons qui nous ont servi ont des provenances diverses ; plusieurs d'entre eux (A, D, E, F) ont été pris sur des ustensiles de l'armée, ayant été en service dans les corps de troupe, ou ayant séjourné dans les magasins.

Quelques-uns d'entre eux renfermaient des teneurs appréciables en cuivre que M. Ducru a eu l'obligeance de nous communiquer ; ainsi on a :

Métal.	A	D	E
Cuivre 0/0.....	2.74	2.9	2.62
Fer 0/0.....	»	»	0.3

Toutes nos expériences ont été faites, en chauffant le métal divisé dans des tubes de verre d'Iéna afin d'éviter sûrement tout gaz parasite.

(1) DUMAS, *C. R.*, t. 90, p. 1027 ; 1880. — KOHN-ABREST, thèse, 1911.

Chacune d'elles a toujours été prolongée plusieurs jours et on a mesuré la vitesse du dégagement des gaz à la fin de l'expérience; suivant la technique qui nous a servi pour l'étude des gaz de divers métaux (1).

Cette vitesse finale de dégagement était ordinairement de quelques centièmes de millimètres de mercure par heure, à 550° dans un appareil de 500 cc. environ.

Donnons d'abord quelques résultats :

	A Al d'un tambour, décapé à l'émeri	B Al d'une plaque lavée 3 heures à CS^2 bouillant	C Al d'une plaque amalgamée puis altérée par l'air pendant 1 an	D Al d'un couvercle de marmite de 4 hommes, réformée après 10 ans; décapée à l'émeri
Poids utilisé...	32gr196	79gr08	35gr667	6gr152
Gaz total pour 10 gr.....	0cc,3	0,19	6,1	11,4
CO^2.....	0,02	0,02	4,0	3,[illegible]
CO.....	0,03	0,02	0,7	0,2
CH^4.....	0,03	0,02		1,7
H.....	0,18	0,12	1,35	6,4
N.....	0,03	0,01		0,1

Il se dégage de l'examen de ces quatre analyses, les conclusions suivantes :

La quantité totale de gaz extraits sous l'influence de la chaleur, dans le vide, dans les mêmes conditions, croît avec l'altération du métal; les aluminiums sains, A et B donnent extrêmement peu de gaz.

Le fait le plus remarquable qui ressort de la comparaison des analyses, est la variation de la teneur centésimale de gaz en *acide carbonique*, on a en effet :

	A	B	C	D
CO^2 pour 0 0...	8.28	10	65	26

Les métaux altérés fournissent beaucoup plus de gaz carbonique que les métaux à surface saine, et le métal C qui avait été à peine décapé, donne la plus grande teneur relative.

En recueillant en plusieurs portions successives les gaz dégagés pendant une élévation progressive de la température du métal

(1) GUICHARD, *Bull. Soc. chim.* 4e, t. **11**, p. 49 et 100; 1912.

placé dans le vide, on voit la quantité de gaz carbonique pour 100 décroître.

Ainsi le métal E cité plus loin a donné :

		Temp.	CO^2 %
a)	Gaz extrait.....	$<250°$	97
b)	—	250°	76
c)	—	<600	31,4
d)	—	600	7

Ces faits s'expliquent en admettant que le gaz carbonique est en partie un gaz dissous dans le métal, et en partie un gaz de la surface, fixé sur l'alumine formée par l'action de l'air sur le métal.

Cette explication est entièrement d'accord avec nos recherches antérieures (1) qui ont montré la présence constante de gaz carbonique dans l'alumine formée par oxydation spontanée de l'aluminium amalgamé.

A partir d'un métal altéré, le gaz de l'alumine se dégage d'abord très facilement et le gaz du métal ensuite plus lentement.

L'hydrogène recueilli peut provenir pour une part de l'eau énergiquement retenue par l'alumine formée à la surface du métal, et que le métal peut décomposer à chaud.

Cependant une grande partie de cette eau doit échapper dans le vide à cette décomposition, car nos appareils renfermaient toujours de l'anhydride phosphorique ; d'autre part, le dégagement de l'hydrogène est très pénible et les dernières parties du gaz dégagé sont plus riches en hydrogène que les premières, ainsi que l'a observé M. Kohn-Abrest.

L'hydrogène est donc bien en grande partie, et parfois en totalité un gaz dissous dans le métal.

La présence constante du méthane dans les gaz de l'aluminium fait naturellement penser au carbure d'Henri Moissan, C^3Al^4 qui se décompose au contact de l'eau en donnant précisément un dégagement gazeux de méthane pur. Il ne semble pourtant pas que telle soit l'origine du gaz méthane extrait de l'aluminium, car d'une part ce gaz existe dans les échantillons non altérés, d'autre part la teneur relative du gaz en méthane ne varie pas systématiquement en fonction de l'altération du métal.

La chaleur seule élimine difficilement la totalité des gaz, même par une action prolongée, et un moyen plus sûr de les obtenir est de faire dans le vide une réaction chimique qui transforme le métal

(1) Pierre-Roger JOURDAIN. *C. R.*, 14 juin 1910.

en une combinaison. Cette méthode nous a déjà donné des résultats pour l'étude des gaz du cuivre.

L'ioduration a été effectuée sur l'aluminium D dans les conditions suivantes :

1° Il faut chauffer le métal dans le vide en recueillant les gaz ;

2° Transformer dans le vide le métal en iodure pour dégager le reste des gaz ;

3° Recueillir cette dernière portion de gaz.

Cette méthode de travail, qui a été utilisée en d'autres circonstances, comporte certains détails d'exécution que nous avons déjà complètement décrits en ce qui concerne les deux premières opérations (1).

Pour extraire les gaz dégagés par l'ioduration dans le tube scellé, enfermant l'iode et l'aluminium, il faut ouvrir ce tube dans le vide. Pour y arriver on fixe au mastic un tube de verre T (voir *fig.*) à branche latérale sur le tube scellé de façon à envelopper la pointe à ouvrir P.

Lorsque le vide est fait dans le tube T on ouvre la pointe, soit par le courant électrique, passant dans le fil de platine F F qu'il rougit (*fig.* 1), soit au moyen d'une sorte de clef qui a donné des résultats plus certains (*fig.* 2) : elle est constituée par un petit tube de plomb *tt'* ouvert en *t'*, fermé en *t*, et recourbé en un crochet qui entoure la pointe P ; ce tube de plomb contient un gros fil de laiton, rigide, qui sort en L et se termine par une boucle.

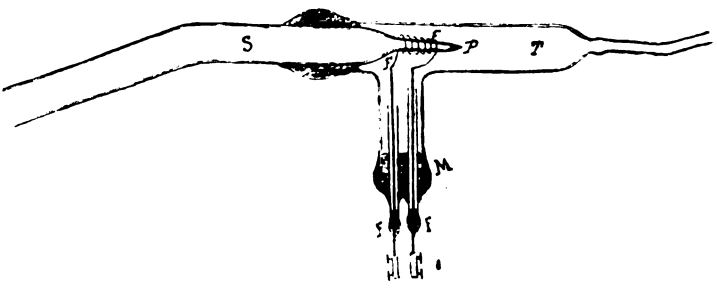


Fig. 1.

Le tube de plomb est mastiqué solidement en M sur le tube latéral. Le vide étant réalisé dans le tube T, une torsion progressive imprimée au crochet du tube de plomb par le fil de métal (de

(1) GUICHARD, *Manuel de travaux pratiques de chimie minérale*, p. 276-278 ; 1910.

laiton, par exemple) rigide L provoque la rupture de la pointe P qui portait un trait de lime. Le tube scellé S étant ainsi ouvert, on peut en extraire les gaz.

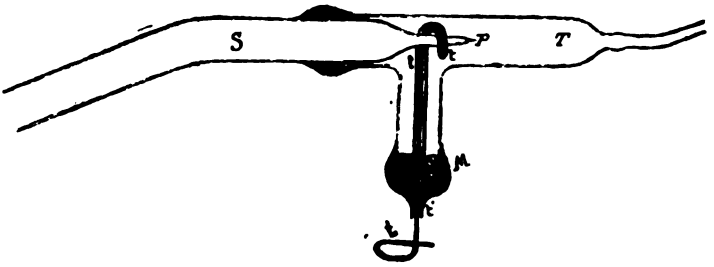


Fig. 2.

L'exemple suivant montre l'intérêt de cette méthode de travail.

Le métal D ayant été purgé de gaz jusqu'à ce qu'il ne donne plus que $0^{mm},23$ d'augmentation de pression par heure et ayant fourni ainsi $11^{cc},4$ pour 10 gr., a été transformé en iodure dans le tube scellé.

Après ouverture dans le vide, on a extrait $8^{cc},9$ de gaz renfermant :

CH^4	0,3
H	8,3
N	0,3

Ce gaz ne contenait ni acide iodhydrique ni anhydride carbonique, ce qui montre que ce dernier gaz était entièrement parti sous l'influence de la chaleur.

L'étude des gaz tirés des *aluminiums très altérés* provenant de certains ustensiles de *l'armée* est rendue difficile par la présence d'un peu de graisse que nous n'avons pu entièrement faire disparaître.

Ces échantillons qui ont fait l'objet d'une intéressante étude de M. Le Chatelier, sont altérés dans toute l'épaisseur du métal dont les cellules ont une tendance à se séparer (1).

Entre les joints des cellules, il a pu se former un peu d'alumine qui retient énergiquement par adsorption toutes les substances qui viennent à son contact.

Après épuisement au sulfure de carbone, ou à l'acétone, ou à

(1) H. Le Chatelier, *C. R.*, t. **152**. p. 650 ; 1911.

l'éther pendant plusieurs heures, cet aluminium donne dans le vide un léger dégagement de gouttelettes huileuses.

Ces métaux ont donné les gaz suivants :

	E Fond de couvercle de marmite de 3 litres lavé à CS^2 bouillant 4 h. 1/2	F De même lavé 2 h. à l'acétone et à l'éther
Poids total.....	61gr,850	25gr
Gaz pour 10 gr.....	21cc,31	26cc
CO^2.....	8,2	8,3

Le dégraissage complet d'un aluminium contenant une quantité appréciable d'alumine n'est pas réalisable.

Nous retrouvons ici cette propriété adsorbante remarquable de l'alumine que nous avons déjà signalée (1).

Dans de nouvelles expériences qui ne sont pas encore terminées, nous avons pu obtenir avec de l'alumine provenant de l'oxydation de l'amalgame d'aluminium (2), les absorptions remarquables suivantes à 20° à saturation.

L'alumine était placée dans la vapeur saturée de différentes substances :

Alumine calcinée à 800°..	en 209 jours :	Iode adsorbé...	18.7 0/0
— ..	209	— ...	18.14
— ..	209	Phénol.....	15
— ..	238	Naphtaline.....	15
— ..	283	Eau.....	123
Alumine calcinée à 1100°.	205	—	36.17

Nous avons déjà établi que l'eau absorbée par l'alumine est extrêmement difficile à éliminer même à 200° dans le vide (3).

Quelle est l'influence d'une petite quantité de graisse sur la composition des gaz extraits de l'aluminium?

Pour la déterminer, nous avons fait l'essai suivant : Dans un tube long à ampoules, se trouve, au centre, de l'aluminium et à l'une des extrémités, un peu de suif fondu et décanté au préalable; l'autre extrémité du tube est soudée à la trompe.

(1) Guichard, *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 7, p. 1017; 1910.
(2) P. R. Jourdain, *C. R.*, 13 janvier 1910.
(3) Pierre Jourdain, *C. R.*, 13 février 1910.

On a d'abord vidé de ses gaz le métal, à chaud, jusqu'à ce qu'il ne donne plus que $0^{mm},023$ d'accroissement de pression par heure.

Alors on a sublimé plusieurs fois la graisse dans le vide, dans la partie du tube formant des ampoules; cela a donné lieu à un dégagement de gaz contenant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène. Leur combustion eudiométrique donne du gaz carbonique en quantité telle, qu'ils renferment certainement des carbures autres que le formène.

Enfin, on a fait passer la graisse sur l'aluminium chauffé dans le vide. Il s'est produit alors une quantité très considérable de gaz.

On en a recueilli 81 cc. en quelques heures, sans extraire tout ce qui s'était formé ; ces gaz renferment également du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène autres que le méthane.

Ainsi, la combustion eudiométrique de ces carbures a donné pour $5^{cc},3$ additionnés de $14^{cc},6$ d'oxygène, $8^{cc},1$ de gaz carbonique. Le méthane pur aurait donné au maximum $5^{cc},3$ d'acide carbonique. Il y avait donc des carbures plus riches en carbone.

Cet essai de synthèse de l'aluminium gras était nécessaire pour donner un sens précis à nos analyses.

Dans les analyses eudiométriques des gaz ABCD, la quantité des gaz carboniques produite était toujours inférieure au volume du gaz brûlé et, en outre, la contraction observée concordait avec celle que l'on peut attendre d'un mélange de gaz hydrogène et méthane.

Cela exclut la présence de graisse dans les échantillons de métal ABCD.

Pour les échantillons EF dont le dégraissage s'est montré impossible, la combustion eudiométrique faite sur des portions de gaz extraits à différente température a donné parfois une différence sensible entre la contraction calculée et la contraction observée. Exemple :

Contraction calculée	$11^{cc},4$	$11^{cc},12$
— observée	10,4	10,5

Ce qui nous fait penser que les gaz tirés d'un tel aluminium peuvent renfermer un peu de carbures d'hydrogène et aussi d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone provenant de la graisse.

En résumé, de l'examen de nos résultats d'expérience, nous pouvons conclure que les gaz extraits des aluminiums plus ou moins altérés proviennent en partie de la masse du métal, en

partie de la surface recouverte d'alumine plus ou moins adhérente ; ces derniers sont les gaz de l'altération.

Parmi ces gaz, l'acide carbonique est celui qui subit les variations les plus remarquables.

N° 132. — Sur le pouvoir rotatoire du camphre dissous dans le tétrachlorure de carbone ; par M. M.-A. FAUCON.

(28.9.1912).

Le tétrachlorure de carbone dissout avec la plus grande facilité des quantités notables de camphre. Nous avons étudié, en vue de quelques applications, la variation du pouvoir rotatoire spécifique du camphre en dissolution tétrachlorocarbonée en fonction du *temps*, de la *concentration* et de la *température*.

Nous avons purifié le dissolvant par distillation fractionnée ; la fraction employée dans nos expériences bout à 76°,2 sous la pression de 762^{mm},4, possède une densité $D_4^{15} = 1.5965$ et un indice de réfraction $n_{15}^{v} = 1.4611$.

Le camphre, purifié par cristallisations successives dans le tétrachlorure de carbone rectifié, fond à 178°,8. Nos observations furent faites au polarimètre Laurent, nous nous sommes servis d'un tube de 0^{m},2 de longueur, muni d'un manchon permettant d'opérer à une température constante et connue, grâce à la circulation d'un courant d'eau convenablement chauffée.

Influence du temps. — Nous avons recherché si le camphre dissous dans le tétrachlorure possédait ou non l'*hémi* ou la *multirotation*. Il résulte de nos mesures que le pouvoir rotatoire du camphre est indépendant du temps qui s'écoule entre le moment de la dissolution et celui de l'observation, le camphre en dissolution tétrachlorocarbonée ne présente ni l'hémi, ni la multirotation.

Ce fait n'était pas évident *à priori*, car les substances qui présentent cette curieuse propriété possèdent, d'une façon générale, une ou plusieurs fonctions aldéhyde ou cétone dans leur molécule, ou bien encore une fonction dérivée de ces dernières, tel est le cas de certaines oximes.

Le camphre, dérivé cétonique des terpènes, pouvait présenter l'hémi ou la multirotation, or nous avons trouvé que son pouvoir rotatoire atteint sa valeur définitive dès les premiers moments de la dissolution.

Influence de la concentration. — Les résultats de nos mesures forment le tableau suivant, où :

$t°$ est la température d'observation ;

c, le nombre de grammes de camphre dissous dans 100 cc. de dissolution ;

p, le nombre de grammes de camphre contenu dans 100 gr. de dissolution ;

q, le nombre de grammes de tétrachlorure contenu dans 100 gr. de dissolution ;

d_4^t, la densité de la solution à la température $t°$, rapportée à la densité de l'eau à 4° ;

α_D, la déviation angulaire observée, exprimée en degrés d'arc et fraction décimale de degré ;

ρ_D, le pouvoir rotatoire spécifique du camphre dissous.

$t°$.	c.	p.	q.	d_4^t.	α_D.	ρ_D.
°	gr	gr	gr		°	°
15,2	1,8597	1,1761	98,8239	1,5811	1,666	44,500
15,2	3,7195	2,3707	97,6293	1,5688	3,315	44,560
15,3	7,4390	4,8268	95,1732	1,5411	6,666	44,760
15,3	11,1585	7,3423	92,8292	1,5198	10,013	44,860
15,4	18,500	12,3570	87,6430	1,4919	16,866	45,585
15,5	22,317	15,4000	84,6000	1,4491	20,450	45,817
15,4	29,600	20,9640	79,0360	1,4110	27,683	46,763
15,3	37,195	26,9100	73,0900	1,3529	35,333	47,497
15,3	44,634	34 0180	65,9820	1,3120	43,316	48,524
15,2	52,073	42,8760	57,1240	1,2144	51,500	49,440

Le pouvoir rotatoire spécifique du camphre dissous dans CCl^4 augmente avec la concentration.

Les graphiques que l'on peut tracer avec les nombres ci-dessus ne s'écartent guère d'une droite dans le cas des solutions les plus concentrées et sont, en fonction de c et de q, exprimées par les équations suivantes :

(1) $$\rho_{15}^D = 43°,56 + 0,1148c$$

pour les valeurs de c comprises entre 25 et 55 ;

(2) $$\rho_{15}^D = 56°,65 - 0,12631q$$

pour les valeurs de q comprises entre 90 et 60.

Les courbes représentant la variation de ρ dans le cas des solutions plus diluées ont pour équations :

(3) $$\rho_{15}^D = 44°,56 + 0,0134c - 0,0003611c^2$$

quand c varie de [illegible] :

(4) $$-0,1168c + 0,0006225q^2$$

quand [illegible]

Ces quatre équations représentent d'une façon satisfaisante la variation de ρ en fonction de la concentration, les différences entre les valeurs calculées et les valeurs trouvées sont très faibles, inférieures, en général, au 1/10 du degré d'arc.

Influence de la température. — Le pouvoir rotatoire spécifique du camphre dissous dans le tétrachlorure de carbone augmente avec la température, nous avons déterminé cette augmentation entre +12° et 40°C pour des solutions de concentrations diverses. Les résultats de nos mesures se trouvent dans les tableaux suivants ; on a calculé le pouvoir rotatoire ρ_D^t en prenant pour coefficient de dilatation du tétrachlorure 0.00123, valeur donnée par I. Pierre.

1° $c = 52^{gr},073$:

$t°$.	α_D^t.	ρ_D^t.
12°	51°23	48°91
20,4	51,90	49,93
25	**52,26**	**50,74**
30,4	**52,66**	**51,40**
39,5	**53,33**	**52,18**

La droite représentant la variation de ρ_D^t entre 12° et 30° a pour équation :

$$\rho_D^t = 47°,29 + 0,1353\,t.$$

2° $c = 18^{gr},59$:

$t°$.	α_D^t.	ρ_D^t.
12°3	16°82	44°98
14,2	16,93	45,43
21,2	17,23	46,54
30,1	17,53	47,95
38,9	17,76	48,80

$$\rho_D^t = 42°,93 + 0,1669\,t.$$

3° $c = 11^{gr},158$:

$t°$.	α_D^t.	ρ_D^t.
12°2	9°88	44°03
17,1	10,08	45,29
27,2	10,41	47,22
38,6	10,76	49,51

$$\rho_D^t = 41°,43 + 0,2126\,t.$$

4° $c = 7^{gr},439$:

$t°$.	α_D^t.	ρ_D^t.
12°4	6°58	43°89
14,5	6,63	44,56
25,2	6,87	46,73
29,1	6,95	47,48
39,4	7,16	49,47

$$\rho_D^t = 11°,21 + 0,2159t.$$

La variation du pouvoir rotatoire sous l'influence de la température dépend de la concentration. L'élévation de 1°C augmente la déviation angulaire d'une quantité plus grande dans le cas des solutions concentrées que dans le cas des solutions diluées ; l'augmentation est également plus grande aux environs de 12°C qu'aux environs de 40°C.

N° 133. — Absorption des radiations ultra-violettes par les alcools saturés de la série grasse ; par **MM. MASSOL** et **FAUCON**.

(28.9.1912)

Nous publions les premiers résultats d'une étude générale que nous poursuivons sur les composés de la série grasse, en indiquant les observations que nous avons pu faire dans les alcools saturés.

Mode opératoire. — Nous nous sommes servis d'un spectrographe en quartz, muni d'une échelle en longueur d'onde graduée sur quartz, que nous avons repérée sur les raies du cuivre.

Nous avons employé comme source lumineuse l'arc électrique jaillissant entre deux électrodes métalliques; l'une constituée par une tige de laiton (*cuivre* et *zinc*), l'autre par une vis en *fer* recouvert d'un alliage *étain*, *plomb* et *cadmium*. L'ensemble de ces six métaux donne un spectre de raies très compliqué, qui correspond sensiblement à un spectre continu et s'étend jusque vers la longueur d'onde 2100 (U. A.) impressionnant la plaque photographique du $\alpha = 5015$ (vert) jusqu'à 2100 dans l'extrême ultra-violet. Nous avons employé un courant continu d'une intensité de trois ampères sous 110 volts, maintenu constant par des résistances appropriées.

Les liquides à observer étaient contenus dans un tube en verre de longueur variable, gradué en millimètres, et obturé à ses deux extrémités par des disques en quartz.

Sur chaque plaque nous avons photographié avec la même durée de pose : 1° le spectre témoin des électrodes ; 2° l'échelle en longueur d'onde ; 3° onze spectres correspondant à des épaisseurs différentes du même liquide.

Les alcools employés provenaient de plusieurs laboratoires ; avaient été fournis par différentes maisons ; nous avons eu soin de les rectifier et de ne recueillir que les fractions passant à la température d'ébullition de liquide pur. Pour chaque alcool nous avons opéré sur plusieurs échantillons d'origine différente (1) qui ont tous donné des résultats comparables.

Alcools primaires normaux. — *Influence de l'épaisseur.* — Nous avons ainsi constaté que les alcools méthylique et éthylique sont très transparents pour des épaisseurs pouvant atteindre jusqu'à 10 centimètres. — Pour l'alcool propylique la transparence diminue progressivement et lentement avec l'épaisseur, elle est légèrement inférieure à celle des deux alcools précédents.

Pour les alcools butylique, amylique, hexylique, heptylique, octylique, éthalique et mélissique, tous normaux, l'*absorption croit très rapidement* pour les épaisseurs variant de 1 à 10 mm, puis beaucoup plus lentement pour des épaisseurs plus grandes.

Les alcools contenant de 1 à 8 atomes de carbone ont été examinés à l'état de pureté ; les alcools en C^{16} et C^{30} étaient en dissolution saturée dans l'alcool éthylique absolu à la température de 18°C ; on a rapporté au produit pur.

Le tableau ci-contre indique la dernière raie transmise de l'ultra-violet, en unités Angstrœm.

Influence du poids moléculaire. — Le tableau ci-contre montre que la transparence pour les rayons ultra-violets diminue progressivement à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente dans la molécule. Hartley (2) et Hutington (3) ont déjà signalé ce fait que les composés organiques appartenant à la série grasse, absorbent d'autant plus les rayons ultra-violets qu'ils contiennent un nombre plus élevé d'atomes de carbone.

Nous avons cependant trouvé une exception pour l'alcool butylique qui s'est montré plus transparent que l'alcool hexylique et se comporte sensiblement comme l'alcool amylique *n*. — D

(1) Nous nous faisons un devoir de remercier M. Astre professeur à l'Ecole supérieure de Pharmacie, directeur de l'Institut de chimie de l'Université de Montpellier, qui a bien voulu mettre à notre disposition les nombreux échantillons de ses collections.

(2) Hartley, *Trans. Chem. Soc.*, t. **39**, p. 153-168 ; 1881.

(3) Hartley et Huntington, *Phil. Trans.*, t. **170**, (1), p. 275 ; 1879.

EPAISSEUR en millimètres.	ALCOOL :									
	Methylique.	Ethylique.	Propylique.	Butylique.	Amylique.	Hexylique.	Heptylique.	Octylique.	Éthalique.	Mélissique.
1	2140	2220	2240	2320	2465	2480	2510	2690	2720	2950
2	2140	2220	2260	2330	2490	2695	2590	2810	2910	»
3	2140	2220	2280	2380	2520	2700	2610	2880	2980	»
5	2140	2220	2330	2480	2710	2795	2700	3000	3140	»
7	2140	2225	2335	2690	2790	2830	»	3080	3200	»
10	2140	2230	2345	2830	2870	2880	2900	3150	3260	»
20	2140	»	»	»	2920	2945	2910	3200	»	»
30	2140	2310	2460	2890	3000	3020	2925	3250	»	»
50	2220	2330	2590	2910	3010	3155	3000	3370	»	»
70	2345	2360	2690	»	»	3190	3170	3410	»	»
100	2385	2440	2720	»	»	»	3190	3430	»	»

Sur chaque plaque nous avons photographié avec la même durée de pose : 1° le spectre témoin des électrodes ; 2° l'échelle en longueur d'onde ; 3° onze spectres correspondant à des épaisseurs différentes du même liquide.

Les alcools employés provenaient de plusieurs laboratoires et avaient été fournis par différentes maisons ; nous avons eu soin de les rectifier et de ne recueillir que les fractions passant à la température d'ébullition de liquide pur. Pour chaque alcool nous avons opéré sur plusieurs échantillons d'origine différente (1) qui ont tous donné des résultats comparables.

Alcools primaires normaux. — *Influence de l'épaisseur.* — Nous avons ainsi constaté que les alcools méthylique et éthylique sont très transparents pour des épaisseurs pouvant atteindre jusqu'à 10 centimètres. — Pour l'alcool propylique la transparence diminue progressivement et lentement avec l'épaisseur, elle est légèrement inférieure à celle des deux alcools précédents.

Pour les alcools butylique, amylique, hexylique, heptylique, octylique, éthalique et mélissique, tous normaux, l'*absorption croît très rapidement* pour les épaisseurs variant de 1 à 10 mm, puis beaucoup plus lentement pour des épaisseurs plus grandes.

Les alcools contenant de 1 à 8 atomes de carbone ont été examinés à l'état de pureté ; les alcools en C^{16} et C^{30} étaient en dissolution saturée dans l'alcool éthylique absolu à la température de 18°C ; on a rapporté au produit pur.

Le tableau ci-contre indique la dernière raie transmise de l'ultra-violet, en unités Angstrœm.

Influence du poids moléculaire. — Le tableau ci-contre montre que la transparence pour les rayons ultra-violets diminue progressivement à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente dans la molécule. Hartley (2) et Hutington (3) ont déjà signalé ce fait que les composés organiques appartenant à la série grasse, absorbent d'autant plus les rayons ultra-violets qu'ils contiennent un nombre plus élevé d'atomes de carbone.

Nous avons cependant trouvé une exception pour l'alcool butylique qui s'est montré plus transparent que l'alcool hexylique et se comporte sensiblement comme l'alcool amylique *n*. — D

(1) Nous nous faisons un devoir de remercier M. Astre professeur à l'Ecole supérieure de Pharmacie, directeur de l'Institut de chimie de l'Université de Montpellier, qui a bien voulu mettre à notre disposition les nombreux échantillons de ses collections.

(2) Hartley, *Trans. Chem. Soc.*, t. **39**, p. 153-168 ; 1881.

(3) Hartley et Huntington, *Phil. Trans.*, t. **170**, (1), p. 275 ; 1879.

EPAISSEUR en millimètres.	ALCOOL :									
	Methylique.	Ethylique.	Propylique.	Butylique.	Amylique.	Hexylique.	Heptylique.	Octylique.	Éthalique.	Mélissique.
1	2140	2220	2240	2320	2465	2480	2510	2690	2720	2950
2	2140	2220	2260	2330	2490	2695	2590	2810	2910	»
3	2140	2220	2280	2380	2520	2700	2610	2880	2980	»
5	2140	2220	2330	2480	2710	2795	2700	3000	3140	»
7	2140	2225	2335	2690	2790	2830	»	3080	3200	»
10	2140	2230	2345	2830	2870	2880	2900	3150	3260	»
20	2140	»	»	»	2920	2945	2910	3200	»	»
30	2140	2310	2460	2890	3000	3020	2925	3250	»	»
50	2220	2330	2590	2910	3010	3155	3000	3370	»	»
70	2345	2360	2690	»	»	3190	3170	3410	»	»
100	2385	2440	2720	»	»	»	3190	3430	»	»

Sur chaque plaque nous avons photographié avec la même durée de pose : 1° le spectre témoin des électrodes ; 2° l'échelle en longueur d'onde ; 3° onze spectres correspondant à des épaisseurs différentes du même liquide.

Les alcools employés provenaient de plusieurs laboratoires et avaient été fournis par différentes maisons ; nous avons eu soin de les rectifier et de ne recueillir que les fractions passant à la température d'ébullition de liquide pur. Pour chaque alcool nous avons opéré sur plusieurs échantillons d'origine différente (1) qui ont tous donné des résultats comparables.

Alcools primaires normaux. — *Influence de l'épaisseur.* — Nous avons ainsi constaté que les alcools méthylique et éthylique sont très transparents pour des épaisseurs pouvant atteindre jusqu'à 10 centimètres. — Pour l'alcool propylique la transparence diminue progressivement et lentement avec l'épaisseur, elle est légèrement inférieure à celle des deux alcools précédents.

Pour les alcools butylique, amylique, hexylique, heptylique, octylique, éthalique et mélissique, tous normaux, l'*absorption croît très rapidement* pour les épaisseurs variant de 1 à 10 mm., puis beaucoup plus lentement pour des épaisseurs plus grandes.

Les alcools contenant de 1 à 8 atomes de carbone ont été examinés à l'état de pureté ; les alcools en C^{16} et C^{30} étaient en dissolution saturée dans l'alcool éthylique absolu à la température de 18°C ; on a rapporté au produit pur.

Le tableau ci-contre indique la dernière raie transmise dans l'ultra-violet, en unités Angstrœm.

Influence du poids moléculaire. — Le tableau ci-contre montre que la transparence pour les rayons ultra-violets diminue progressivement à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente dans la molécule. Hartley (2) et Hutington (3) ont déjà signalé ce fait que les composés organiques appartenant à la série grasse, absorbent d'autant plus les rayons ultra-violets qu'ils contiennent un nombre plus élevé d'atomes de carbone.

Nous avons cependant trouvé une exception pour l'alcool heptylique qui s'est montré plus transparent que l'alcool hexylique et se comporte sensiblement comme l'alcool amylique *n*. — Des

(1) Nous nous faisons un devoir de remercier M. Astre professeur à l'Ecole supérieure de Pharmacie, directeur de l'Institut de chimie de l'Université de Montpellier, qui a bien voulu mettre à notre disposition les nombreux échantillons de ses collections.

(2) Hartley, *Trans. Chem. Soc.*, t. **39**, p. 153-168 ; 1881.

(3) Hartley et Huntington, *Phil. Trans.*, t. **170**, (1), p. 275 ; 1879.

ÉPAISSEUR en millimètres.	ALCOOL :									
	Méthylique.	Éthylique.	Propylique.	Butylique.	Amylique.	Hexylique.	Heptylique.	Octylique.	Éthalique.	Mélissique.
1	2140	2220	2240	2320	2465	2480	2510	2690	2720	2950
2	2140	2220	2260	2330	2490	2695	2590	2810	2910	»
3	2140	2220	2280	2380	2520	2700	2610	2880	2980	»
5	2140	2220	2330	2480	2710	2795	2700	3000	3140	»
7	2140	2225	2335	2690	2790	2830	»	3080	3200	»
10	2140	2230	2345	2830	2870	2880	2900	3150	3260	»
20	2140	»	»	»	2920	2945	2910	3200	»	»
30	2140	2310	2460	2890	3000	3020	2925	3250	»	»
50	2220	2330	2590	2910	3010	3155	3000	3370	»	»
70	2345	2360	2690	»	»	3190	3170	3410	»	»
100	2385	2440	2720	»	»	»	3190	3430	»	»

expériences multiples effectuées sur 3 échantillons différents, soigneusement rectifiés (Pt d'Eb. 175°,2 sous 761 mm. — 175°,3 sous 757mm,5 — 174°,4 à 175° sous 755 mm) ont constamment donné les mêmes résultats.

Alcools secondaires normaux. — D'une manière générale les alcools secondaires normaux présentent une transparence analogue à celle des alcools primaires *n* ; cependant dans l'ensemble et sous de faibles épaisseurs, l'alcool secondaire est un peu plus transparent.

Alcools tertiaires. — En comparant les spectrogrammes des alcools tertiaires avec ceux des alcools primaires *n*, nous avons constaté que les alcools tertiaires sont beaucoup plus transparents pour une même épaisseur.

Épaisseur en millimètres.	Alcools butyliques		Alcools amyliques	
	Primaire normal.	Tertiaire.	Primaire normal.	Tertiaire
1	λ = 2320	2190	2465	2180
2	2330	2190	2490	2180
3	2380	2190	2520	2180
5	2480	2190	2710	2180
7	2690	2190	2790	2180
10	2830	2190	2870	2180
20	»	2190	2920	2180
30	2890	2190	3000	2180
50	2910	2190	3010	2280
70	»	2360	»	2320

Les deux alcools tertiaires étudiés se différencient très nettement des alcools primaires correspondants.

De plus ils se comportent comme l'alcool méthylique, c'est-à-dire que leur transparence reste constante pour des épaisseurs pouvant atteindre jusqu'à 30 et 50 millimètres.

D'une manière générale leur transparence est remarquable et ils se placent entre l'alcool méthylique et l'alcool éthylique.

Alcools primaires non normaux. — Nous avons étudié trois alcools primaires non normaux : l'alcool butylique (méthyl-propanol) et les alcools amyliques : méthyl-butanol-1 :2 (actif) et méthyl-butanol-1 : 3 (inactif).

Ces trois alcools sont moins transparents que les alcools primaires correspondants.

En les examinant sous des épaisseurs inférieures à 10 millimètres,

nous avons constaté sur nos spectrogrammes l'existence de deux bandes d'absorption, l'une située dans l'extrême ultra-violet (vers $\lambda = 2500$ à 2800 U. A. l'autre aux environs de $\lambda = 3100$.

Ce résultat que nous avons contrôlé sur plusieurs échantillons (7 pour le méthyl-butanol) nous paraît d'autant plus intéressant à signaler qu'il résulte des recherches de Hartley que d'une manière générale les composés de la série grasse, et notamment les alcools, ne présentent pas de bandes d'absorption dans l'ultra-violet (tandis que c'est la règle pour les dérivés du benzène). Mais nous devons faire remarquer que ces bandes disparaissent, dès que l'épaisseur atteint 10 millimètres, parce que toutes les radiations inférieurs à $\lambda = 3100$ sont absorbées. C'est probablement pour cela qu'elles ont échappé à la sagacité de Hartley qui observait ses liquides dans une cuve d'épaisseur constante de 1 pouce anglais (25 mm.).

Nous n'avons pas retrouvé ces bandes dans les spectrogrammes des aldéhydes et des acides correspondants, et nous poursuivons en ce moment nos recherches sur ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE

Guide de l'acheteur de caoutchouc manufacturé, par **Pierre PELLIER**, Ingénieur-chimiste (I. C. N.). 1 vol. in-8° carré (22 × 14) de VI-339 pages avec 35 figures. Broché, 9 francs. Cartonné toile verte, 10 fr. 50. — H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 47 et 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI°.

L'auteur s'est appliqué dans le présent traité de caoutchouc manufacturé, s'adressant de préférence aux nombreux acheteurs d'objets en caoutchouc, à leur donner, outre des connaissances assez approfondies sur la nature et les propriétés du caoutchouc, des renseignements pouvant servir à les guider dans le choix des qualités à préférer suivant les usages auxquels sont destinés les objets fabriqués.

Après avoir rappelé les propriétés des substances diverses qui entrent dans la composition des caoutchoucs manufacturés, l'auteur étudie le travail mécanique et les succédanés du caoutchouc, pour passer ensuite au chapitre de la vulcanisation et des pro-

priétés du caoutchouc vulcanisé, ainsi que des procédés divers de régénération.

Le chapitre suivant traite des articles divers en caoutchouc et est complété par les prescriptions générales de quelques cahiers des charges pour la fourniture de ces objets.

L'ouvrage se termine par l'analyse du caoutchouc brut et du caoutchouc vulcanisé.

En résumé le livre de M. Pellier peut rendre de grands services aux acheteurs et leur permettre de se rendre compte des qualités des mélanges et de la valeur des articles en caoutchouc dont ils ont besoin.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur la comparaison des molécules gazeuse et dissoute; **P. LANGEVIN** (*C. R.*, t. **154**, p. 594; 2. 1912). Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 813 et 898). — L'auteur fait remarquer que la loi d'action de masse est bien vérifiée d'après les mesures de D gazeuse du peroxyde de N faites par M. Natanson, quand on admet dans le gaz la présence simultanée des mol. NO^2 et N^2O^4. La même loi se trouve aussi vérifiée, comme l'a montré Ostwald, si on part des mesures colorimétriques faites par M. Cundall sur les sol. chloroformiques de peroxyde de N et si l'on admet que la réaction de dissociation a lieu entre les mêmes mol. que dans le gaz, mais à la condition toutefois que l'on s'adresse à des sol. diluées. M. Colson a pris en considération les résultats corresp. à des sol. trop concentrées; d'après l'auteur, il convient, les expériences relatives à l'état gazeux ayant toutes été faites sous des pressions inférieures à 1 atm., de se placer pour les sol. dans des conditions comparables quant à leur pression osmotique. Les mol. NO^2 et et N^2O^4 interviennent donc dans un cas comme dans l'autre. L'auteur fait remarquer que le théorème d'équipartition exige que l'énergie cinétique moyenne de translation soit la même pour toutes les particules gazeuses ou dissoutes, quelle que soit leur nature et qu'il se trouve d'accord avec l'expérience. Il s'ensuit que la constante de van t'Hoff, pour la pression osmotique, doit être égale à la constante R des gaz parfaits et non double, comme le

suppose M. Colson. Pour ce qui est du phénomène thermique qui accompagne la dissolution, la présence d'un solvant est un facteur tellement important qu'on ne peut songer à comparer la chaleur latente de vaporisation et la chaleur de dissolution.

M. SOMMELET.

Distribution des déformations dans les métaux soumis à des efforts. Cas du plissement; **L. HARTMANN** (*C. R.*, t. **154**, p. 584; 2.1912). —

Sur la perméabilité du fer pour l'hydrogène; **G. CHARPY** et **S. BONNEROT** (*C. R.*, t. **154**, p. 592; 2.1912). — Le fer paraît constituer, vis-à-vis d'un mélange gazeux contenant H, une paroi rigoureusement semiperméable. L'osmose, pratiquement nulle au-dessous de 32° environ, augmente de vitesse quand la T s'élève; en comparant dans les mêmes conditions deux tubes de fer dont les parois amincies ont respectivement $0^{mm},5$ et 2 mm. d'épaisseur, on obtient une vitesse d'osmose à peu près 3 fois plus grande dans le 1er cas que dans le 2e. Le phénomène de l'osmose à froid de H naissant a été observé en prenant la membrane en expérience comme électrode négative dans un voltamètre contenant une sol. de NaOH pure. L'osmose se produit avec le fer et l'acier de différentes nuances et paraît nulle avec Cu, elle ne se manifeste que quand H est dégagé sur la membrane elle-même. La vitesse de passage, toutes choses égales d'ailleurs, varie avec l'épaisseur de la membrane et avec la nature du métal, elle paraît diminuer quand la pression intérieure augmente, mais s'il existe une pression intérieure qui limite l'osmose, elle doit être supérieure à 14 atm.

M. SOMMELET.

Equilibre du système sulfate de cadmium-gaz chlorhydrique; **C. MATIGNON** (*C. R.*, t. **154**, p. 772; 3.1912). — Pour des composés solides qui se dissocient en donnant un composé solide et un gaz, les chaleurs de comb. des composés à partir des produits de leur dissociation sont sensiblement proport. aux T absolues corresp. à une même pression de dissociation. Si on prend pour temp. absolue T, celle pour laquelle pression de dissociation = pression atmosphérique, on a, Q représentant la chaleur relative à une quantité de matière mettant en liberté 1 mol. gazeuse, $\frac{Q}{T} = 0^{cal},032$. Cette relation s'applique aux systèmes en équilibre où n'existent que des phases solides et une phase gazeuse conte-

nant un seul gaz ; elle permet de déduire si la réaction est réversible ou non et, s'il y a réversibilité, elle entraîne la connaissance de la courbe de dissociation du système monovariant. Dans le cas du système :

$$(n+1)SO^4Cd_{sol} + 2HCl_{gaz} = SO^4H^2.nSO^4Cd_{sol} + CdCl^2_{sol}$$

cette loi conduit à prévoir que T sera compris entre 84 et 146° ; or, l'expérience indique que la pression de dissociation est égale à la pression atmosphérique pour la température de 121°.

M. SOMMELET.

Sur la dilatabilité du nickel commercial ; **Ch. Ed. GUILLAUME** (*C. R.*, t. **154**, p. 748 ; 3.1912).

Courbes de fusibilité de quelques systèmes binaires volatils à de très basses températures ; **G. BAUME** et **N. GEORGITSES** (*C. R.*, t. **154**, p. 650 ; 3.1912). — *Système HCl-H²S.* La formule du diagramme caractérise l'existence de sol. solides : le minimum pour T = — 117°,5 indique une composition identique des 2 phases en équilibre sur ce point. Les systèmes HBr-H²S et HI-H²S donnent des résultats semblables. — *Système HCl-C²H⁶.* Le *liquidus* présente un point d'inflexion à tangente horizontale pour T = — 126°,2. — *Système HCl-C²H⁵.CO²H.* Le diagramme, incomplet par suite de la formation de verres incrist. pour des mélanges contenant de 40 à 60 0/0 (en concentration mol.) de HCl, comprend 2 régions qu'il est impossible de raccorder. Ce fait semble dû à l'existence d'une comb. mol. $CH^3.CH^2.CO^2H + HCl$.

M. SOMMELET.

Sur quelques phénomènes mécaniques de combustion gazeuse. Flamme spirale ; **J. MEUNIER** (*C. R.*, t. **154**, p. 698 ; 3.1912).

Du rôle des électrons interatomiques dans l'électrolyse ; **P. ACHALME** (*C. R.*, t. **154**, p. 647 ; 3.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 814).

L'écartement des particules dans le mouvement brownien. Le choc explosif de l'étincelle est la cause du phénomène ; **S. LIFCHITZ** (*C. R.*, t. **154**, p. 689 ; 3.1912).

Biréfringence magnétique et constitution chimique ; **A. COTTON** et **H. MOUTON** (*C. R.*, t. **154**, p. 818 ; 3.1912). — (Voir

Ann. chim. Phys. (8), t. **19**, p. 153 et t. **20**, p. 194). — Les auteurs ont déjà indiqué que la biréfringence magnétique existe pour de nombreux liquides organiques et comment elle varie avec l'intensité du champ, la nature de la radiation et la T ; ils recherchent une relation entre la grandeur de cette biréfringence et la constitution chimique. Dans chaque cas, on a déterminé le rapport de la biréfringence du liquide étudié à celle de $C^6H^5.NO^2$ dont on connait la valeur absolue et la variation avec T. Soient b les rapports en question multipliés par 100 ; ils représentent les biréfringences relatives des différents liquides à *épaisseur égale* ; d étant la densité du liquide, le quotient $b_s = \frac{b}{d}$ sera la biréfringence magnétique spécifique. — 1. La présence d'un noyau dans une mol. entraine une biréfringence magnétique positive facile à mesurer ; la saturation des doubles liaisons entraine la diminution, puis la disparition de cette biréfringence. — 2. Par suite de substitution sur un noyau benzénique, la biréfringence conserve son ordre de grandeur, mais elle augmente ou diminue suivant la nature des groupements substituants *additifs* (NO^2, CH:CH.R, CO.R, CN, etc., ou *soustractifs* (I, NH^2, Cl, Br etc.). Ces groupements jouent le même rôle et se rangent de la même manière vis-à-vis du noyau naphtalénique. — 3. Les mêmes atomes ou groupements exercent encore une influence quand on en introduit plusieurs dans le noyau ; les isomères de position donnent des résultats différents.

M. SOMMELET.

Observations nouvelles sur la fluorescence de la vapeur de sodium ; D. DUNOYER (*C. R.*, t. **154**, p. 815 ; 3.1912).

Sur la réfraction et la dispersion des azotates de mercure ; P. Th. MULLER et **E. CARRIÈRE** (*C. R.* t. **154**, p. 695 ; 3.1912). — Les auteurs ont repris la détermination du module de réfraction du Hg dans ses azotates en sol. dans NO^3H dilué. Leurs conclusions sont les suivantes : la réfraction de l'atome de Hg bivalent est notablement plus grande dans les composés organo-métalliques que dans $(NO^3)^2Hg$; la réfraction et la dispersion de l'atome à l'état mercureux dépassent de beaucoup les propr. corresp. du même atome à l'état d'ion simple.

M. SOMMELET.

Sur le pouvoir rotatoire du camphre dissous dans le tétrachlorure de carbone ; A. FAUCON (*C. R.*, t. **154**, p. 562 ; 3.1912). — CCl^4 employé donnait $Eb_{762.4} = 76^\circ,2$, $D_4^{15} = 1.5965$ et $n_D^{15} = 1.4611$

et le camphre F = 178°,8 ; il est très sol. CCl^4 qui en dissout plus de 50 0/0 à 15°. Sa sol. dans CCl^4 ne présente ni hémi- ni multirotation. La rotation observée est donnée par les formules $\rho^D_{15} = 43°,56 + 0.1148\ c$ pour des valeurs de c comprises entre 25 et 55 et $\rho^D_{15} = 56°,65 - 0.12631\ q$ pour des valeurs de q comprises entre 90 et 60 ; c = nombre de gr. de camphre contenus dans 100 cc. des sol. q = nombre de gr. de CCl^4 pour 100 gr. de sol. Pour des sol. plus diluées, les courbes représentant la variation de ρ sont $\rho^D_{15} = 44°,56 + 0.0134\ c - 0.003614\ c^2$ (c variant de 4 à 18) et $\rho^D_{15} = 44°,95 - 0.11689\ q + 0.0006225\ q^2$ (q variant de 98 à 93). — La variation du p. rot. sous l'influence de T dépend de la concentration ; une élévation de T de 1° augmente la déviation d'une quantité plus grande pour des sol. concentrées que pour des sol. diluées ; l'augmentation est aussi plus grande vers 12° que vers 40°.

M. SOMMELET.

Les produits de désintégration de l'uranium ; G. N. ANTONOFF (*J. Ch. Ph.*, t. **10**, p. 110-128 ; 3.1912). — Un produit appelé Ur Y possédant une période de 1jour,5, est toujours présent en petites quantités dans l'uranium. Il émet des rayons mous β avec un coeff. d'absorption $\mu = 300$ (cm^{-1}) et quelques rayons α. Le corps obtenu est de nature chimique très voisine de celle de l'Ur X. L'Ur Y est un produit latéral de désintégration de l'uranium.

A. BOUCHONNET.

Contribution à l'étude de la décomposition de l'acide urique par l'action de l'émanation du radium ; P. MESERNITSKY (*C. R.*, t. **154**, p. 770 ; 3.1912). — Le mono-urate de Na, mis en suspension dans H^2O et soumis à l'émanation de Ra, se déc. en provoquant une augmentation de N dissous ; la déc. va jusqu'au terme NH^3. Elle semble être provoquée par les rayons α et non par les rayons les plus pénétrants. O ne semble pas jouer de rôle dans ce processus de décomposition.

M. SOMMELET.

Recherches sur le processus de formation de l'acide dithionique dans l'action des sulfites alcalins sur les sels de cuivre ; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. **154**, p. 701 ; 3.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 818). — L'auteur a déjà mis en évidence la formation de dithionate alcalin dans l'action exercée à chaud par un excès de SO^3Na^2 sur SO^4Cu en sol. aq. La même réaction peut s'effectuer à froid, d'après l'équation : $2\ SO^4Cu + 4\ SO^3Na^2 = 2SO^4Na^2$

$+ (SO^3Cu^2 + SO^3Na^2)$. — $S^2O^6Na^2$ On isole une comb. crist. assez altérable répondant à la constitution : $SO^3Cu^2 - SO^3Na^2 - 12H^2O$.

M. SOMMELET.

Sur les composés ferriques complexes Fluorure ferrique ; A. RECOURA (*C. R.*, t. **154**, p. 655 ; 3.1912). Voir *Bull.* 4, t. **11**, p. 370.

Sur la teneur du chlorate de potassium en chlorure de potassium et sur le contrôle néphélométrique ; poids atomique de l'argent : Ph. A GUYE (*J. Ch. Ph.*, t. **10**, p. 145-158 ; 3.1912).

Sur les hydrates du chlorure de zirconyle ; Ed. CHAUVENET (*C. R.*, t. **154**, p. 821 ; 3.1912). — On a décrit six hydrates différents de $ZrOCl^2$, à 9, 8, 6, 5, 6, 4, 5 et 3 H^2O. L'auteur a utilisé la méthode thermochimique pour déterminer l'existence des hydrates de chlorure de zirconyle ; il a construit la courbe dont les coordonnées sont, d'une part, les chaleurs de dissolution, et de l'autre les poids mol. des différents mélanges d'eau et d'oxychlorure de zirconium corresp. à tous les hydrates possible. Les seuls points anguleux observés correspondent aux produits à 2, 3, 5, 6 et 8 (H^2O) : ce sont les seuls que l'auteur a pu retrouver expérimentalement.

M. SOMMELET.

Sur l'isomérie éthylénique du bichlorure d'acétylène. G. CHAVANNE (*C. R.*, t. **154**, p. 776 ; 3.1912). — Le bichlorure d'acétylène CHCl=CHCl peut exister sous 2 formes stéréoisomériques ; l'auteur a pu isoler ces 2 formes en soumettant à une rectification très soignée les bichlorures d'acétylène commerciaux, l'une bout à 49°, l'autre à 60°,2 sous 766 mm. ; ces deux isomères fixent instantanément Br^2 à la lumière solaire en donnant un *dibromure* identique $Eb_{760} = 195°$, $Eb_{15} = 79$-$79°,5$, f. à $-26°$. Il est probable qu'une isomérisation se produit lors de la fixation de Br sur l'un des bichlorures.

M. SOMMELET.

Déshydratation catalytique des alcools forméniques par voie humide au moyen de l'acide sulfurique ; J. B. SENDERENS (*C. R.*, t. **154**, p. 777 ; 3.1912). — L'auteur fait bouillir les alcools avec 4 0/0 en vol. de SO^4H^2. La déshydratation des alcools tertiaires se manifeste dès le 1er terme de la série, tandis qu'elle ne commence qu'au terme en C^5 pour les alcools secondaires et à un terme plus élevé encore pour les alcools primaires.

M. SOMMELET.

Action de la potasse caustique sur les alcools tertiaires, nouvelle méthode de diagnose des alcools ; M. GUERBET (*C. R.*, t. **154**, p. 713 ; 3.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 533).

Etude du pentène-1-ol-4, $CH^2=CH.CH^2.CHOH.CH^3$; H. PARISELLE (*C. R.*, t. **154**, p. 710 ; 3.1912). — Cet alcool se forme en faisant réagir en sol. éthérée le bromure d'allyle sur l'aldéhyde en présence de Mg; liq. Eb. = 115-116°, peu sol. eau, décolorant l'eau de Br et la sol. aq. de MnO^4K, $D_{20} = 0.840$, $n_D^{20} = 1.425$; *éther acétique* (penténol + anh. acétique) Eb. = 132-135°, $D_{20} = 0.899$, $n_D^{20} = 1.413$; *éther chlorhydrique* $CH^2:CH.CH^2.CHCl.CH^3$ (penténol + PCl^5), liq. Eb. = 97-100°, $D_{15} = 0.934$, $n_D^{15} = 1.417$; en même temps que ce chloropentène, se forme le *dichloro-2.4-pentane*, liq. Eb. = 147-150°, $D_{18} = 1.063$; $n_D^{18} = 1.447$.

M. SOMMELET.

Nouvelle méthode générale de synthèse des amines forméniques par l'hydrogénation catalytique des éthers nitreux ; G. GAUDION (*Ann. Chim. phys.*, (8), t. **25**, p. 125-137 ; 1.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 269, 503 et 823.

Sur le dinitroacétate d'éthyle ; A. WAHL (*Ann. Chim. Phys.*, (8), t. **25**, p. 421-430 ; 3.1912. — On obtient ce corps par l'action de l'ac. nitrique fumant sur le malonate acide d'éthyle ; il se forme un résidu huileux jaunâtre qui se déc. quand on essaye de le dist. dans le vide. On le purifie par l'intermédiaire de son sel de K. $D^0 = 1,369$. On admet que la constitution du *dinitroacétate d'éthyle* est $CH(NO^2)^2COOC^2H^5$. Cette formule s'accorde bien avec les propr. très acides de ce composé ; elle explique moins bien son instabilité. Les sol. aq. de ses sels ne sont déc. ni par l'ac. acétique, ni par l'ac. oxalique.

A. BOUCHONNET.

Sur l'éther γ-éthoxyacétylacétique ; M. SOMMELET (*C. R.*, t. **154**, p. 706-708 ; 3.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 365).

Action des chlorures des acides α-alcoylés sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc ; E. T. BLAISE et **L. PICARD** (*Ann. Chim. Phys.*, (8), t. **25**, p. 253-286 ; 2.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 40 et 85.

Sur les dérivés nitrés de l'oxyde de phényle ; A. MAILHE et **M. MURAT** (*C. R.*, t. **154**, p. 715 ; 3.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 443).

Réaction de l'aldéhyde benzoïque sur les alcools polyatomiques dérivés des sucres : **J. MEUNIER** (*Ann. Chim. Phys.*, 8e, t. **25**, p. 286-288 ; 2.1912).

Sur la toxicité des arsénos employés en thérapeutique ; **A. MOUNEYRAT** (*C. R.*, t. **154**, p. 284 ; 1.1912). — L'auteur a étudié la toxicité du dioxydiaminoarsénobenzène, du dioxydiaminodichloroarsénobenzène et du dioxydiamino-diiodoarsénobenzène pour le lapin : à égalité de poids d'arséno injecté par kilogr. de poids vif, le danger est d'autant plus grand que l'intervalle entre les injections devient plus court ; les divers animaux présentent une tolérance différente ; les composés halogénés sont plus toxiques que le dioxydiaminoarsénobenzène. — Des dosages effectués sur les animaux traités ont permis de retrouver de notables quantités d'As dans le foie, les muscles et particulièrement dans les centres nerveux. Il suit de là que les arsénos contenant des groupes NH^2 dans leur mol. sont *organotropes* et plus spécialement *neurotropes*. M. SONNELET.

Activité diastasique des divers organes d'Ecballium Elaterium ; **A. Rich**. **Rôle physiologique de la pulpe entourant les graines** ; **A. BERG** (*C. R.*, t. **154**, p. 370 ; 2.1912).

Recherches sur la genese des alcaloïdes dans les plantes ; **G. CIAMICIAN** et **C. RAVENNA** (*Ann. Chim. Phys.*, 8e, t. **25**, p. 404-421 ; 3.1912). — Voir *Bull.* 4e, t. 8, p. 142, 454 et 1554.

Dosage de la cholestérine par les méthodes de Kumagawa-Suto et de Windhaus combinées ; **A. MAYER** et **G. SCHAEFFER** (*C. R. Soc. biol.*, p. 362-364 ; 3.1912). — La cholestérine peut se trouver, dans les liquides et les tissus de l'organisme, sous forme libre, sous forme d'éthers, ou sous forme de complexes avec les acides gras. La méthode la plus sûre pour extraire tous les acides gras et tout l'insaponifiable contenu dans un tissu consiste à détruire celui-ci par les alcalis à chaud ; les acides gras sont ensuite libérés par HCl. En agitant avec l'éther, on y dissous ces acides et l'insaponifiable, dont la cholestérine. Pour purifier, on évapore, on reprend par l'éther absolu, on évapore, on sèche, on reprend par l'éther de pétrole, on filtre sur amiante, on évapore, on sèche. Dans quelques cas (sang défibriné, globules), on procède un peu autrement. Dans un premier temps, on fait un extrai

par l'alcool bouillant, et on saponifie cet extrait. Dans un second temps, on saponifie le tissu extrait par l'alcool. On réunit les deux extraits et on procède comme ci-dessus. La cholestérine étant ainsi obtenue en totalité, on peut la doser comme suit. La cholestérine forme avec la digitonine une comb. définie, insol. à T ordinaire dans l'alcool à 95° et l'éther; on peut recueillir sur filtre, laver à l'alcool et l'éther et peser. La présence d'ac. gras ne modifie pas les résultats. Le composé séparé contient 24,31 0/0 de cholestérine. ARTHUS.

Nouveau procédé de dosage, dans le sérum, de l'azote libérable par l'hypobromite de sodium; R. MOOG (*C. R. Soc. biol.*, p. 386-388; 3.1912. — Dans un petit verre à expérience, on introduit 10 cc. de sérum, puis 10 cc. d'une sol. d'ac. trichloracétique à 20 0/0. On agite avec une baguette de verre pour bien broyer le caillot et homogénéiser; puis on jette sur un petit filtre à succion, disposé dans un entonnoir de Joulie ou de Picard : en 2 à 3 m., on obtient généralement 12 à 14 cc. de liquide limpide. On introduit dans l'uréomètre d'Yvon 5 ou 10 cc. de ce liquide; on rince la partie supérieure de l'uréomètre avec 1 cc. H^2O dans lequel on fait tomber une goutte de phtaléine avant de l'introduire dans le récipient inférieur. On introduit ensuite NaOH (1/10 cc. pour 1 cc. de liqueur trichloracétique), puis 1 cc. glucose à 20 0/0 et 5 cc. NaOBr (Br, 5 cc.; H^2O, 100 cc., NaOH, 50 cc.). On termine le dosage comme de coutume. La méthode a fourni aux essais de très bons résultats. ARTHUS.

Appareil producteur d'hydrogène pour la recherche de l'arsenic par la méthode de Marsh; F. JADIN et **A. ASTRUC** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 233-236; 3.1912).

Sur une balance laboratoire à compensation électromagnétique destinée à l'étude des systèmes qui dégagent des gaz avec une vitesse sensible; G. URBAIN (*C. R.*, t. **154**, p. 347; 2.1912). — (Voir. *Bull.* (4), t. **11**, p. 245).

Sur un compteur de vapeur; H. PARENTY (*C. R.*, t. **154**, p. 25; 1.1912).

Sur un régulateur thermique de précision; G. ESCLANGON (*C. R.*, t. **154**, p. 178; 1.1912).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 134. — Recherches cryoscopiques; par M. E. BAUD.

12.10.1912

La communication de MM. W. Louguinine et G. Dupont parue dans un précédent *Bulletin*, page 904, m'engage à préciser et à développer certains résultats consignés dans mes publications antérieures.

Au cours de leurs intéressantes expériences, les deux chimistes précités ont déterminé la constante cryoscopique de la paraldéhyde déduite de la limite du rapport $\frac{\Delta t}{p}$, de l'abaissement du point de congélation au poids de corps dissous dans 100 gr. de dissolvant.

Le nombre ainsi trouvé qui est égal à 70,5 varie fortement, comme c'était à prévoir, lorsque la concentration en corps dissous croît.

MM. Louguinine et Dupont ont alors appliqué à ce cas l'équation que j'ai donnée en collaboration avec M. Gay (1) :

$$\Delta t = K \,.\, \mathrm{Log}\, x \,.\, T_2$$

T_2 est la température de cristallisation commençante de la solution ; x est la fraction de molécule-gr. de dissolvant pour une molécule totale du mélange (en appelant, par convention, dissolvant, le corps qui cristallise par refroidissement de la solution). Si l'on désigne par N le nombre de molécules-gr. de dissolvant et par n celui des molécules-gr. de corps dissous composant le mélange, on a :

$$x = \frac{N}{N - n} \quad \text{et} \quad \Delta t = K \,.\, \mathrm{Log}\, \frac{N}{N - n} \,.\, T_2$$

Les résultats obtenus par MM. Louguinine et Dupont, dans le

(1) *Bull. Soc. chim.* 4, t. 9, p. 114; 1911.

raldéhyde concordent mieux avec la formule plus

$$\Delta t = K_1 \frac{n}{N+n}$$

K_1 est lié à la constante ordinaire K, par la relation :

$$K_1 = \frac{100K}{M}$$

M étant le poids moléculaire du dissolvant.

L'abaissement du point de congélation serait donc une fonction linéaire de la concentration moléculaire.

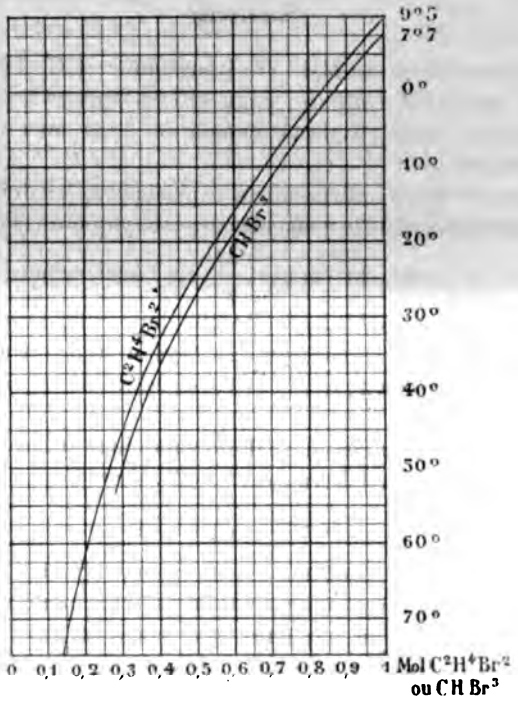


Fig. 1. — Cristallisation des mélanges de bromure d'éthylène ou de bromoforme avec le toluène.

Cela est à peu près vrai dans le cas de la paraldéhyde et de divers autres liquides, dans certaines limites de concentration ; mais ce sont là des coïncidences pour ainsi dire fortuites et qui *sont loin* d'être générales.

Considérons d'abord [illegible] A et B se mélangeant [illegible] [illegible]

Cette courbe [illegible] d'eutexie.

L'une correspond [illegible] concavité vers l'axe [illegible] pur, l'autre correspond [illegible] [illegible] de la précédente.

D'après [illegible] l'autre au point d'eutexie [illegible] devenant tangente [illegible] de température.

Pour observer [illegible] prenons deux liquides [illegible] différents [illegible] et bibromure d'éthylène [illegible] bromotorme [illegible] le point d'eutexie [illegible] portion de courbe considérée.

En portant en ordonnée les températures [illegible] les valeurs de [illegible] on obtient les courbes [illegible] immédiatement que l'abaissement [illegible] concentration moléculaire.

L'équation logarithmique [illegible] phénomène lorsque le mélange [illegible] effet thermique.

Lorsque le mélange [illegible] chaleur, il faut faire intervenir la chaleur de dilution [illegible] la quantité de chaleur [illegible] un dissolvant [illegible] grande masse [illegible] mélange [illegible] indiqué dans le *Compte Rendu* [illegible] *Science* [illegible] janvier et 5 février dernier [illegible] dans le *Annales de Chimie et de Physique* (septembre 1912). On arrive alors à l'équation

$$[illegible]$$

Q est la chaleur moléculaire de fusion [illegible] température de fusion.

En résolvant par rapport [illegible]

$$T_1 \quad [illegible] \quad \frac{[illegible]}{[illegible]} \quad [illegible] \quad \frac{[illegible]}{[illegible]}$$

On pourra déduire x et, par suite, le poids moléculaire du c dissous, si l'on connaît celui du dissolvant ou inversement.

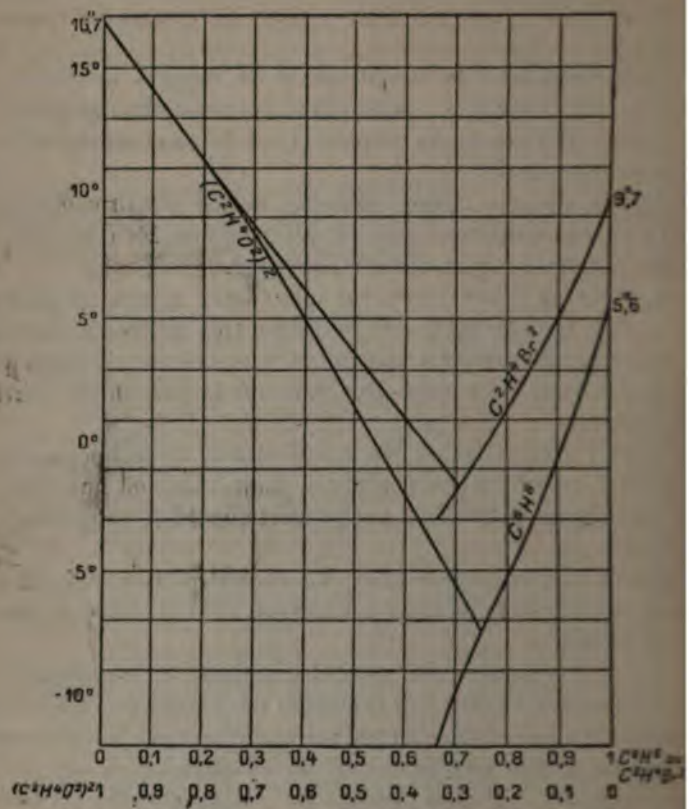


Fig. 2. — Courbes de cristallisation des mélanges d'acide acétique avec le bromure d'éthylène ou le benzène.

On peut ainsi déterminer le degré d'association des liq lorsque ceux-ci peuvent être dissous sans dépolymérisation.

C'est ce qui a lieu pour l'acide acétique dans le benzène, le b mure d'éthylène et le naphtalène. Son poids moléculaire cor pond à $(C^2H^4O^2)^2$ à l'état liquide à la température ordinaire.

Enfin, il y a lieu d'introduire dans l'équation précédente termes correctifs lorsque la chaleur de fusion Q ou la chaleur dilution q varient d'une façon non négligeable avec la tempé ture.

L'introduction de la chaleur de dilution a pour effet de dim

la courbure des deux branches du graphique et même de changer le sens de la courbure, au moins dans la partie supérieure. Il y a, dans ce cas, un point d'inflexion.

C'est ce qu'on peut observer sur les courbes de cristallisation des mélanges d'acide acétique avec le benzène ou le bromure d'éthylène.

Il en résulte qu'assez souvent, la ligne représentative se rapproche plus ou moins d'une droite pour des concentrations pas trop élevées en corps dissous.

J'avais d'ailleurs signalé un fait analogue dans les *Comptes Rendus* du 28 février 1910.

Si dans l'équation de Raoult :

$$\Delta t = K \cdot \frac{p}{M}$$

on prend pour valeur de p, le poids de corps dissous dans 100 cc. de solution, au lieu du poids dans 100 gr. de dissolvant, la proportionnalité entre Δt et $\frac{M}{p}$ se vérifie assez bien jusqu'à des concentrations atteignant parfois 50 0/0 (mélanges équimoléculaires).

C'est ce qui a lieu, par exemple, pour les mélanges de tétrachlorure de carbone avec le benzène ou le bromure d'éthylène.

La nouvelle constante dans ce cas est :

$$K' = \frac{K}{d}$$

d étant la densité du dissolvant pur liquide à sa température de congélation.

Pour beaucoup de liquides organiques, le volume moléculaire est à peu près le même et dire que l'abaissement est proportionnel au nombre de molécules $\frac{M}{p}$ de corps dissous dans un volume constant de solution équivaut, dans bien des cas, à dire que cet abaissement est proportionnel au nombre de molécules de corps dissous dans un nombre total constant de molécules.

Mais les deux équations :

$$\Delta t = K_1 \frac{n}{N + n} \qquad \text{ou} \qquad \Delta t = K' \frac{p}{M}$$

ne fournissent, *en général*, qu'une approximation assez grossière pour des solutions concentrées. Par contre, il est évident qu'en solution étendue ou peu concentrée, elles donneront le poids mo-

léculaire du corps dissous avec une précision bien plus grande que la formule habituelle et je crois, avec MM. Louguinine et Dupont, qu'il y aurait avantage à remplacer, dans la pratique cryoscopique, l'équation de Raoult par l'une d'elles.

N° 135. — Sur les formes que le phosphore et le calcium affectent dans la caséine du lait ; par M. L. LINDET.

(22.10.1912)

La caséine du lait, précipitée par la présure, renferme des quantités de phosphore et de calcium telles que, traduites en P^2O^5 (3,50 à 3,55 0/0) et en CaO (3,10 à 3,80 0/0), elles représenteraient un phosphate intermédiaire entre le phosphate bicalcique et le phosphate tricalcique. D'autre part, la caséine possède une fonction acide, et nous avons montré, M. Louis Ammann et moi, que celle-ci est capable de dissoudre le phosphate de chaux ; une solution de caséinate de chaux peut être en effet saturée d'acide phosphorique sans que la liqueur se trouble et j'ai pu solubiliser de la caséine obtenue par caillage, dans du citrate d'ammoniaque ou dans une solution de résorcine, sans que, même à la longue, le phosphate de chaux se dépose.

Mais ces faits ne suffisent pas à prouver que tout le phosphore et tout le calcium contenus dans la caséine soient à l'état de phosphate de chaux. Je voudrais démontrer au contraire que la moitié seulement du phosphore représente du phosphate de chaux, probablement tribasique, et que le reste est engagé, à l'état de P^2O^5 également, dans une combinaison organique, saponifiable par les alcalis faibles ; quant à l'excès de chaux par rapport au phosphate, il est simplement saturé par la fonction acide de la caséine, qui pourrait d'ailleurs en absorber davantage (environ 7 0/0).

Lorsque en effet, après emprésurage d'un lait écrémé, on récolte la caséine, et qu'on la traite par de l'acide acétique étendu, on enlève de l'acide phosphorique et de la chaux, dans la proportion d'environ une molécule de P^2O^5 pour 5 molécules de chaux ; la caséine est alors entièrement décalcifiée ; l'acide acétique a donc dissous, à côté du phosphate de chaux, supposé tribasique, une quantité de chaux, combinée à la fonction acide, représentant les 2/5 environ de la quantité totale.

Mais cette caséine, tandis qu'elle s'épuise facilement de sa chaux par l'acide acétique faible, conserve au contraire, en présence de de ce réactif, à peu près la moitié de son phosphore primitif

(1,88 0/0 en P^2O^5 sur 3,53 0/0 Ca), si tout le phosphore était à l'état de phosphate de chaux, l'acide acétique aurait dissous les deux constituants en quantités équivalentes.

Si, au lieu de séparer la caséine par la présure, on emploie un acide organique comme l'acide acétique ou l'acide lactique provenant de la fermentation lactique, on obtient du premier coup une caséine dépourvue de chaux et renfermant encore environ la moitié du phosphore que contiendrait une caséine préparée par emprésurage.

Pour démontrer que ce phosphore résiduaire est encore à l'état de P^2O^5, mais combiné cette fois à de la matière organique, j'ai eu recours à une saponification modérée au moyen des alcalis ; ceux-ci, même à froid, décomposent, il est vrai, la molécule protéique, et donnent les produits de dégradation, spécialement l'ammoniaque, que Schutzenberger a signalés dans l'action de la baryte à 180° sur les matières albuminoïdes. C'est là une objection que l'on peut faire à la méthode ; mais je ferais remarquer que cette saponification a été faite à froid, par des alcalis faibles comme la chaux, et que l'on n'hésite pas, à la suite d'une saponification de ce genre, faite même à 100°, à admettre la présence de l'acide phosphorique dans les lécithines, la phytine, etc.

J'ai donc repris la caséine décalcifiée et contenant encore du phosphore, par un lait de chaux, à froid, pendant 24 heures ; j'ai filtré la solution et précipité par l'acide acétique faible ; du fait de cette dégradation, dont j'ai parlé plus haut, on n'obtient que 70 à 80 0/0 de la caséine primitive ; mais celle-ci ne renferme plus, après lavage, ni calcium, ni phosphore ; le phosphore résiduaire, devenant phosphate de chaux, s'est dissous et a passé dans les liquides.

Au lieu de précipiter la caséine précédente par l'acide acétique, on peut coaguler le liquide par la chaleur ; on obtient alors un coagulum, qui ne représente plus, il est vrai, que 25 à 38 0/0 de la caséine primitive, mais qui ramasse à l'état de phosphate de chaux tout le phosphore contenu dans le liquide avant chauffage, à ce point que l'eau mère n'en renferme plus ; un simple lavage du coagulum par l'acide acétique faible élimine ce phosphate de chaux, et l'on recueille une caséine sans phosphore ni calcium.

Je considère donc que la moitié environ du phosphore contenu dans la caséine d'emprésurage est bien à l'état de phosphate de chaux, mais que l'autre moitié est engagée dans une combinaison organique où il figure à l'état de P^2O^5 ; que les 3/5 du calcium

saturent l'acide phosphorique, les deux autres cinquièmes saturant l'acidité libre de la caséine.

N° 136. — Sur le rôle antiseptique du sel marin et du sucre; par M. L. LINDET.

(22.10.1912).

Il est facile de concevoir comment certains corps qui sont pour nous des poisons, comme les composés de l'arsenic et du mercure, peuvent arrêter le développement des microbes ; mais l'action antiseptique du sel marin et du sucre, dont nous faisons un usage journalier, ne semble pas avoir été suffisamment envisagée.

Elle s'explique cependant par la facilité avec laquelle les microbes se plasmolysent ; ils cèdent à une solution concentrée de sel ou de sucre une partie de leurs éléments constitutifs, s'affaiblissent, et ne présentent plus la même capacité de reproduction.

J'ai voulu rechercher dans quelle mesure la composition des microbes est capable de se modifier sous l'influence de solutions sucrées ou salines, de concentration variable, et j'ai choisi celui des microbes que l'on se procure le plus facilement en masse, la levure de distillerie ; celle-ci provenait de la distillerie Springer, à Maisons-Alfort. Dans le but de mesurer la sensibilité du phénomène, je n'ai laissé la levure en contact de la solution que 24 h., et j'ai dosé l'azote, l'acide phosphorique, et la potasse dans les liquides filtrés. J'ai rapporté les chiffres obtenus à la quantité de ces mêmes éléments que la levure renfermait primitivement :

		Pour 100 des éléments contenus dans la levure.	
	Azote.	Acide phosphorique.	Potasse (K^2O).
Témoin, eau pure	1.89	0.57	73.3
Solution de sel à 2 0/0	1.99	1.32	75.4
— à 4 0/0	2.19	1.60	77.8
— à 8 0/0	2.65	1.77	82.1
Témoin, eau pure	1.89	0.57	73.3
Solution de sucre à 20 0/0	»	5.33	92.6
— à 40 0/0	»	8.14	93.8
— à 80 0/0	11.13	11.38	96.8

Evidemment les quantités d'azote et d'acide phosphorique dont la cellule s'est appauvrie ne sont pas très considérables, surtout en présence de la solution de sel ; mais il faut songer qu'elles représentent les matières les plus solubles de la cellule, celles que

la cellule mettra en jeu dès les premiers moments de son évolution. La solubilité des composés potassiques leur confère au contraire un coefficient de diffusion considérable.

L'étude au microscope des levures ainsi traitées aux solutions salines et sucrées révèle avec netteté leur amaigrissement. En présence de ces faits, il était intéressant de rechercher comment se reproduisent, sur bouillon de touraillons gélatiné et sucré, des globules de levure qui ont séjourné 48 heures au contact de ces solutions. J'ai appliqué pour la numération des levures, la technique j'ai exposée dans un précédent travail (*C. R.*, t. **150**, p. 802, 1910), et j'ai rapporté le nombre des colonies comptées au milligramme de levure.

	Colonies par milligramme de levure.
Témoin	4.514.000
Solution de sel à 5 0/0	4.370.000
— à 10 0/0	1.733.000
— à 20 0/0	600.000
Témoin	4.514.000
Solution de sucre à 20 0/0	1.525.000

Il convient en outre de faire remarquer que les colonies de ces différentes levures ont apparu sur la gélatine avec un retard d'autant plus grand qu'elles avaient séjourné au contact de solutions plus concentrées. Une fois apparues, elles n'ont pas augmenté sensiblement en nombre du jour au lendemain ; mais celles qui ont été formées au début ont grossi régulièrement, au fur et à mesure qu'elles retrouvaient dans le bouillon gélatiné les éléments qu'elles avaient perdus.

J'ai commencé des expériences analogues avec le ferment lactique et les champignons ; mais ces expériences sont plus difficiles à réaliser, et je demande crédit pour quelque temps.

J'ai été très intelligemment aidé dans ce travail par un jeune agronome, M. Charpentier, que la mort vient d'enlever prématurément.

N° 137. — Influence de la pression sur la fermentation alcoolique; par MM. L. LINDET et L. AMMANN.

(22.10.1912)

Le Dr P. Regnard a montré que la levure, comprimée brusquement à 600 atmosphères, ne perd pas ses propriétés fermentatives (*Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 1884, t. **98**, p. 745).

Mais ces conditions sont tellement éloignées de celles où la levure évolue d'ordinaire, et se prête si mal à des mesures précises, qu'il nous a paru intéressant d'étudier, à des limites moins élevées, l'influence de la pression sur la fermentation alcoolique. Cette étude avait été commencée par l'un de nous pour des pressions n'allant pas au-delà d'une atmosphère au-dessus de la pression ordinaire (*Bin. Soc. chimique*, 1889. p. 195).

I. — Nous introduisons un moût de touraillons, ensemencé de levure, dans une bouteille à champagne, dont le col, rodé, reçoit un tube de verre, qui s'élargit au niveau du goulot de la bouteille, et s'applique exactement par rodage sur celui-ci; l'extrémité inférieure du tube descend à quelques millimètres du fond de la bouteille; l'extrémité supérieure est reliée, au moyen de forts caoutchoucs à des tubes de verre épais et de petit diamètre intérieur.

Au lieu d'une pression constante dès le début, nous avons préféré réaliser une pression progressive au moyen de l'acide carbonique produit par la fermentation même ; nous reviendrons sur ce point qui peut-être discuté. — Nous ne pouvions demander au moût contenu dans la bouteille de marquer, le long du tube manométrique, la pression à laquelle il était à chaque instant soumis, non seulement parce que le moût aurait ainsi laissé échapper son acide carbonique, mais également parce que, désirant atteindre une pression aussi forte que notre appareil pouvait la supporter, il eut fallu prolonger les tubes à une hauteur excessive, et c'est ainsi que nous avons été amenés à placer une couche de mercure dans le fond des bouteilles.

Cette couche de mercure pouvait-elle avoir une influence sur l'étude du phénomène? Des expériences préliminaires nous avaient montré que le mercure, dans ces conditions, retarde d'environ 24 heures le départ de la fermentation, mais ne diminue pas le pouvoir ferment de la levure. D'ailleurs, nous n'avons pas à tenir compte de la présence du mercure; car à côté de la bouteille sous pression, se trouvait une bouteille témoin, simplement bouchée avec un tampon de coton, et contenant du mercure et la même quantité de moût ensemencée. Ces bouteilles ne pouvaient pas être stérilisées par la chaleur; elles étaient lavées avec une solution de bichlorure de mercure puis avec de l'eau stérilisée.

Les courbes que nous avons tracées, en relevant chaque jour la hauteur atteinte par le mercure dans le tube manométrique, montrent que la fermentation a été aussi régulière que si elle avait été conduite à la pression normale.

Quand la dose de sucre ne dépasse pas sensiblement 3 0/0 du

moût, on voit, après une période pendant laquelle l'acide carbonique se dissout dans le moût, le mercure s'élever régulièrement, en fonction du temps, jusqu'à une hauteur qui a varié de 1m,40 à 1m,80; à partir de ce moment l'élévation du mercure est plus lente; la courbe tend à devenir horizontale, et la hauteur du mercure atteint son maximum vers 2 mètres et 2m,20. Nous avons pu obtenir des pressions supérieures, en ajoutant aux moûts plus de 3 0 0 de sucre; la courbe s'est élevée encore régulièrement; mais les joints qui reliaient les tubes manométriques ont alors laissé échapper du mercure avant que la courbe ait pris son horizontalité.

D'une façon générale, la fermentation a été deux ou trois fois plus lente dans les bouteilles sous pression que dans les témoins, ce qui n'a pas lieu de surprendre, puisque dans les premières, l'air ne se renouvelait pas. Pour la même raison, la levure s'y est reproduite en moindre quantité : mais la quantité d'alcool a été la même, dans le cas où la fermentation a pu s'achever; dans le cas contraire, la dose de sucre restant montre que le moût sous pression aurait produit autant d'alcool que l'autre, si sa fermentation avait pu s'achever.

Expérience I.

Moût sucré à 3 0 0 :	Fermentation terminée après :	Pour 100 de moût. Alcool en cc.	Levure en gr.
Sans pression	6 jours	1.85	0.218
Avec pression	13 jours	1.83	0.122

Expérience II.

Moût sucré à 6 0 0 :	Alcool pour 100 du moût, en cc.	Alcool correspondant au sucre restant dans le moût, en cc.	Alcool total en cc.
Sans pression, terminée après 5 jours.	5.50	0.00	5.50
Avec pression, non terminée après 11 jours	4.65	0.87	5.52

Nous ne méconnaissons pas que l'appareil ci-dessus décrit ne puisse être critiqué. On peut, en effet, supposer un appareil clos, où on enverrait dès le début une pression d'air, et qui porterait une soupape équilibrée permettant à l'acide carbonique de se dégager sous pression constante; l'atmosphère intérieure eut pu également être constamment renouvelée par un envoi d'air sous pression; mais ces appareils sont difficiles à réaliser, si l'on veut qu'ils supportent pendant plusieurs jours une forte pression

gazeuse; en outre, nous risquions de mettre en contact de la levure une quantité d'air supérieure à celle que le témoin recevait, et nous exposer à une critique contraire à celle qui peut être faite vis-à-vis de notre appareil, où l'air est plutôt en défaut.

D'ailleurs, si l'on peut démontrer que, pour une même quantité d'air, l'excès de pression n'a pas d'influence sur le développement en nombre des globules de levure, on ne pourra attribuer qu'au défaut d'aération le faible pouvoir reproducteur des globules sous pression, et par conséquent le ralentissement de la fermentation. Dans ce but, nous avons réparti, à l'intérieur de deux tubes à essais, une même quantité de bouillon gélatiné et sucré, préalablement ensemencé d'une même quantité de levure; l'un de ces tubes a été déposé dans une des branches d'un gros tube en U, que l'on a ensuite scellé à la lampe; l'autre branche était reliée à un tube manométrique par lequel on a coulé du mercure, jusqu'à ce que l'air du tube U ait été comprimé à $3^{atm},3$, par une colonne de mercure de $2^{m},50$; d'autre part, le second tube ensemencé, introduit sous une cloche de même capacité que la branche de compression du tube en U, reposant sur le mercure, servait de témoin. A aucun moment de leur développement, les colonies de l'un et de l'autre tube ne se sont montrées différentes, ni sous le rapport du nombre, ni sous celui de leur dimension diamétrale. La levure se développe donc, sous une pression de $2^{m},50$, et en présence de la même quantité d'air, avec la même rapidité qu'à la pression atmosphérique.

On peut donc conclure de ces expériences que la pression de 3 atmosphères ne gêne pas la prolifération de la levure, que la fermentation suit une marche identique, quelle que soit la pression que supporte la levure, au moins jusqu'à $2^{m},80$ de mercure, et produit la même quantité d'alcool; — que c'est à la diminution d'aération qu'il convient d'attribuer, dans les expériences précédentes, la diminution du poids de levure formée et le ralentissement de la fermentation alcoolique.

N° 138. — Contribution à l'étude des tourteaux d'écumes de sucrerie; par MM. LINDET et CHARPENTIER.

(22.10.1912)

Les tourteaux d'écumes de sucrerie renferment toujours une quantité variable de sucrate tribasique insoluble, qui semble d'au*tant plus* élevée que la chaux a été moins complètement éteinte,

et plus rapidement carbonatée. Cette quantité peut être établie en se basant sur la différence entre le taux de sucre extrait en présence de l'acide acétique et le taux de sucre extrait en présence de l'eau seule.

L'acide acétique est encore le meilleur réactif pour décomposer ce sucrate tribasique ; l'acide phénique, dont l'un de nous, M. Lindet (*Bull. Soc. chim.*, p. 435 ; 1910), a préconisé l'emploi pour le dosage de la chaux dans les laits de chaux de sucrerie, ne dissout guère, au bout d'une heure, plus de sucre que l'eau pure (0,77 0/0 de la quantité extraite par l'acide acétique au lieu de 0,66 0/0 ; moyenne de 20 expériences).

On ne peut attribuer cette différence de polarisation entre les liqueurs acétiques et les liqueurs phéniquées à une autre substance active que l'acide acétique serait seul à dissoudre ; le dosage au saccharimètre coïncide avec le dosage à la liqueur de cuivre, après inversion. Nous avons vérifié également que l'acétate de chaux, dans les conditions de l'expérience, n'a pas d'influence sur la rotation des liqueurs.

Les expériences précédentes montrent que le sucre du sucrate tribasique représente de 5 à 66 0/0 du sucre total (moyenne de 8 écumes analysées, provenant de 5 sucreries différentes. Le reste, 95 à 34 0/0, se trouve à l'état soluble, et provient d'un lavage imparfait.

Mais ce sucre soluble est-il à l'état libre ou à l'état de sucrate soluble, mono ou bibasique ?

La liqueur, provenant de la macération au contact de l'eau pure ou même de l'eau sucrée ne renferme pas de chaux, susceptible d'être précipitée par l'acide carbonique. Elle est alcaline (de 0,03 à 0,22 0/0 du tourteau, compté en CaO), mais par l'ammoniaque des eaux dites ammoniacales (provenant de la condensation des vapeurs de jus) et qui servent à laver le filtre-presse. Avant le lavage, les écumes, chargées de jus, renferment un peu de sucrate de chaux soluble ; elles cessent d'en contenir après le lavage, du fait du passage des eaux ammoniacales, chargées de carbonate d'ammoniaque.

Quand on substitue, pour la recherche de la chaux, l'eau phéniquée à l'eau pure, on obtient des chiffres d'alcalinité qui oscillent entre 0,58 0/0 du tourteau et 1,41 0/0 (8 analyses) ; la différence entre les résultats donnés par l'eau phéniquée et l'eau pure représente de la chaux, que l'on peut précipiter de l'eau phéniquée par l'acide carbonique ; mais cette quantité de chaux est en moyenne cinq fois supérieure à celle qui serait cou-

tenue dans le sucrate tribasique dosé par le procédé indiqué ci-dessus. L'eau phéniquée a donc enlevé une partie de la chaux combinée non seulement au sucre (à l'état de sucrate tribasique), mais aussi à l'albumine, à l'acide pectique, etc. Une expérience directe nous a permis de constater que si l'eau phéniquée ne dissout pas le carbonate de chaux, elle décompose les combinaisons de l'albumine et de l'acide pectique avec la chaux.

En résumé, les tourteaux d'écumes ne renferment pas de chaux libre, quand ils sont bien préparés, et lavés, comme on le fait ordinairement avec des eaux ammoniacales ; le sucre que le lavage n'a pas enlevé, s'y trouve, non pas à l'état de sucrate soluble, mais à l'état libre; les tourteaux se montrent en outre plus ou moins chargés de sucrate tribasique insoluble que la carbonatation n'a pas eu le temps de décomposer.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur l'utilisation en physique des séries exponentielles ou trigonométriques; **A. LEAUTÉ** (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **25**, p. 433-449; 4.1912).

Sur la détermination en valeur absolue de la masse des molécules des liquides et plus spécialement de la molécule de mercure; **A. HENRY** (*C. R.*, t. **154**, p. 880; 4.1912).

L'écartement des particules dans le mouvement brownien. Phénomène des bords; **S. LIFCHITZ** (*C. R.*, t. **154**, p. 218; 5.1912).

Sur les singularités de certaines vérifications en chimie physique; **A. COLSON** (*C. R.*, t. **154**, p. 933; 6.1912). — Article de polémique (Voir Langevin (*Bull.* (4), t. **11**, p. 936).

M. SOMMELET.

Sur la nécessité de reviser la loi d'action de masse et des équilibres homogènes; **A. COLSON** (*C. R.*, t. **154**, p. 142; 5.1912).

La loi d'action de masse. Réponse à M. Colson; H. LE CHATELIER (*C. R.*, t. **154**, p. 1563; 6.1912).

Les dissociations sans changement de volume et la loi de l'action de masse; A. COLSON (*C. R.*, t. **154**, p. 1589; 6.1912).

Sur la loi de Guldberg et Waage dans le cas de la dissociation des gaz; J. CARVALLO (*C. R.*, t. **154**, p. 1590; 6.1912).

Sur les erreurs systématiques des opérations chimiques faites pour la détermination des poids atomiques; G. D. HINRICHTS (*C. R.*, t. **154**, p. 1227; 5.1912).

Poids du litre normal d'air atmosphérique à Genève; Ph. A. GUYE, G. KOVACS et E. WOURTZEL (*C. R.*, t. **154**, p. 1424; 5.1912). — La moyenne trouvée est de 1gr,293. M. SOMMELET.

Poids du litre normal d'air atmosphérique à Genève; Ph. A. GUYE, J. KOVACZ, E. WOURTZEL (*C. R.*, t. **154**, p. 1584; 6.1912).

Le mécanisme de la coagulation; J. DUCLAUX (*C. R.*, t. **154**, p. 1426; 5.1912).

Thermo-osmose; M. AUBERT (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **26**, p. 145-208; 6.1912).

Sur l'agitation interne des cristaux liquides; Ch. MAUGUIN (*C. R.*, t. **154**, p. 1359; 5.1912).

Analyse thermique de l'hexachloréthane et de ses mélanges binaires; P. PASCAL (*C. R.*, t. **154**, p. 883; 4.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 479.

Sur la tension de vapeur des métaux alcalins entre 250 et 400°; L. HACKSPILL (*C. R.*, t. **154**, p. 877; 4.1912).

Sur la cryoscopie dans le camphre; JOUNIAUX (*C. R.*, t. **154**, p. 1592; 6.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 546.

Remarques sur les communications de M. P. Achalme; du rôle des électrons interatomiques dans la catalyse et dans l'électrolyse; N. L. MULLER (*C. R.*, t. **154**, p. 1160; 4.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 814 et 938.

A propos de la communication de M. N. L. Muller ; P. ACHALME (*C. R.*, t. **154**, p. 1161 ; 4.1912).

L'aimantation des alliages de nickel et de cobalt ; OTTO BLOCH (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **26**, p. 5-22 ; 5.1912). — Les alliages de nickel et de cobalt se comportent magnétiquement comme une simple série de sol. solides. La variation des moments magnétiques à saturation absolue est linéaire en fonction du pourcentage. La T de la perte de l'aimentation spontanée varie d'après une loi parabolique. A. BOUCHONNET.

Cinétique photochimique des acides chloroplatiniques en solution très étendue ; M. BOLL et **P. JOB** (*C. R.*, t. **154**, p. 881 ; 4.1912).

Sur le rôle de la longueur d'onde dans les réactions photochimiques. Analogie de la photochimie des hautes fréquences vibratoires avec la chimie des hautes températures ; D. BERTHELOT et **H. GAUDECHON** (*C. R.*, t. **154**, p. 1597 ; 6.1912). — La lumière, comme la chaleur, peut produire soit des réactions catalytiques, soit des réactions d'équilibre. Dans les deux cas, l'efficacité des radiations augmente avec leur fréquence ; la fréquence joue donc le rôle de potentiel ou température photochimique. En particulier, les transf. fortement endothermiques qui entraînent une restauration d'énergie chimique et ne se produisent dans le domaine de la chaleur qu'à haute T, exigent, dans le domaine de la lumière, l'emploi des rayons ultraviolets extrêmes. M. SOMMELET.

Sur la masse des particules qui émettent les deux spectres de l'hydrogène ; C. FABRY et H. BUISSON (*C. R.*, t. **154**, p. 1500 ; 6.1912).

Nouveaux corps présentant la biréfringence magnétique. Anisotropie moléculaire et atomique ; A. COTTON et **H. MOUTON** (*C. R.*, t. **154**, p. 930 ; 4.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 938)

Sur la polarisation circulaire des cristaux liquides ; P. GAUBERT (*C. R.*, t. **154**, p. 995 ; 4.1912).

Nouvelle classe de composés oxyluminescents ; M. DELÉPINE (*C. R.*, t. **154**, p. 1171 ; 4.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 576.

La radioactivité des sources de Saint-Lucasbad (Hongrie): **B. SZILARD** (*C. R.*, t. **154**, p. 982 ; 4.1912).

Sur le ralentissement subi par les rayons β lorsqu'ils traversent la matière: **J. DANYSZ** (*C. R.*, t. **154**, p. 1502; 6.1912).

Etude des rayons émis par les métaux alcalins E. HENRIOT (*Ann. Chim. Phys.* 8, t. **26**, p. 54-144 ; 5.1912). — Deux éléments, le K et le Rb, se distinguent nettement, par un rayonnement analogue à celui des corps radioactifs, des substances communes dont l'activité est douteuse. Le K possède un rayonnement β homogène, d'une pénétration voisine de celle des rayons β de l'Ur. Ce rayonnement est une propr. normale, atomique et spontanée. Le Rb émet aussi des rayons β plus lents, assez homogènes, possédant une absorption du même ordre que les rayons β du radium. Le K, le Rb et leurs sels émettent, spontanément dans le vide, des charges dont une notable partie doit être attribuée aux rayons β ionisants. A. BOUCHONNET.

Le rôle de la valence dans la stabilité des combinaisons métalliques binaires: **C. MATIGNON** (*C. R.*, t **154**, p. 1164; 4.1912). — Des considérations émises par l'auteur, il résulte que les éléments métalloïdes gazeux forment avec les métaux des composés de stabilité comparable, quand ils s'unissent à un même poids du métal en dégageant des quantités de chaleur qui sont en raison inverse de leurs valences. M. SOMMELET.

Préparation de l'acide iodique en vue du dosage de l'oxyde de carbone: **M. NICLOUX** (*C. R.*, t. **154**, p. 1166; 4.1912). — L'auteur recommande l'obtention de l'ac. iodique par oxydation de l'iode au moyen de NO^3H ; cette oxydation, réalisée au moyen de NO^3H (D=1.525 à 1.520), ne présente aucune difficulté et fournit, avec de bons R^{ts}, un ac. iodique particulièrement convenable pour le dosage de traces de CO dans l'air. M. SOMMELET.

Observations sur les siliciures d'hydrogène: **A. BESSON** (*C. R.*, t. **154**, p. 1603; 6.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 818). La déc. par HCl du siliciure de Mg impur provoque la formation, comme impuretés du gaz dégagé, de NH^3, de PH^3, de H^2S; NH^3 est retenu par HCl, PH^3 et H^2S sont fixés par une sol. aq. de I dans KI ou HI ; le gaz silicié est desséché par P^2O^5. — La déc. du siliciure de Mg par HCl s'accompagne d'une production abondante

d'ac. silico-oxalique $Si^2O^4H^2$. Le gaz silicié est stable vis-à-vis de la lumière; soumis à l'effluvation, il donne lieu à la formation d'un dépot miroitant très oxydable, contenant 2 à 5 0/0 de H et formé sans doute de Si amorphe retenant de petites quantités de siliciure de H. Le gaz silicié est sans action sur NH^3 aq. concentrée, ni sur NH^3 liquéfié bien sec, mais à l'humidité, il se forme, dans ce dernier cas, une *comb.* solide $Si^3O^7H^4$. L'oxydation ménagée par l'air ou par O du gaz silicié engendre une *comb.* répondant sensiblement à la composition $Si^3O^5H^3$. M. SOMMELET.

Sur la technique de la fabrication des poteries de terre cuite provenant des fouilles opérées dans la Susiane ; A. GRANGER (*C. R.*, t. **154**, p. 1162 ; 4.1912).

Sur les roches éruptives du sud de Madagascar; G. GIRAUD (*C. R.*, t. **154**, p. 1298 ; 5.1912).

Les métaux poreux; HANNOVER (*C. R.*, t. **154**, p. 1594; 6.1912). — L'auteur obtient des métaux poreux en utilisant l'hétérogénéité des alliages qu'ils donnent ; quand ceux-ci sont à demi fondus on en expulse la partie restée liquide par la pression d'un gaz non oxydant comme CO^2, par celle d'un liquide comme l'huile ou, mieux encore, par l'action de la force centrifuge. Ces métaux seront susceptibles de recevoir diverses applications (accumulateurs, coussinets, etc). M. SOMMELET.

Propriétés et composition chimique de l'argent colloïdal électrique précipité de ses solutions par les électrolytes ; G. REBIERE (*C. R.*, t. **154**, p. 1540-1543 ; 6.1912). — L'Ag colloïdal préparé par pulvérisation électrique dans l'eau pure et ppté par les électrolytes doit être considéré comme un mélange en proportions variables d'Ag et d'Ag^2O ; le rapport de ces deux corps est probablement en relation avec les conditions de la prép. (voltage, intensité du courant, température) et l'oxyde peut être, pour une faible part, fixé par adsorption sur les granules colloïdaux. ARTHUS.

Préparation et chaleur de formation de l'azoture de magnésium; C. MATIGNON (*C. R.*, t. **154**, p. 1351 ; 5.1912). — L'azoture de Mg a été préparé en faisant réagir NH^3 sec et pur sur Mg chauffé; sa déc. par SO^4H^2 s'effectue, au point de vue thermique, *suivant* l'équation : $Mg^3N^2_{(solide)} + 5\,SO^4H^2_{(dissous)} = 3\,SO^4Mg_{(dissous)}$

$+ 2\,SO^4HNH^4$(dissous) $+ 279^{cal},7$. On en déduit la valeur $119^{cal},7$ pour la chaleur de formation de l'azoture à partir de ses éléments pris dans leur état état actuel. M. SOMMELET.

Influence de diverses impuretés sur l'activation de l'aluminium; **E. KOHN-ABREST** et **RIVERA-MALTES** (*C. R.*, t. **154**, p. **1600**; 6.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 627.

Sur la décomposition du nitrate d'uranyle par la chaleur ; **P. LEBEAU** (*C. R.*, t. **154**, p. 1612; 6.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 737.

Destruction spontanée et progressive de certains objets en plomb ; **C. MATIGNON** (*C. R.*, t. **154**, p. 1609 ; 6.1912). — Parmi les objets anciens, en plomb, certains s'oxydent progressivement et finissent, à la longue, par se transformer en une matière plus ou moins pulvérulente constituée essentiellement par un carbonate de Pb (plombs *malades*) tandis que d'autres objets de même métal ne subissent aucune modification. L'auteur a toujours constaté la présence de chlorures dans les plombs malades ; il a observé, d'autre part, qu'une lame de Pb, après immersion dans une sol. de NaCl, puis dessiccation, s'est oxydée régulièrement pendant 3 ans. NaCl semble intervenir pour favoriser la formation d'un carbonate ou bicarbonate alcalin transitoire, avec retour ultérieur à la forme chlorure. On pourrait avoir : $2NaCl + Pb + O + CO^2 = CO^3Na^2 + PbCl^2$ et $CO^3Na^2 + PbCl^2 = CO^3Pb + 2NaCl$ ou bien $2\,NaCl + 2\,Pb + O^2 + 2\,CO^2 + H^2O = 2\,CO^3NaH + Pb^2OCl^2$ et $2\,CO^3NaH + PbOPbCl^2 = CO^3Pb, Pb(OH)^2 + 2\,NaCl + CO^2$.

M. SOMMELET.

Sur la dissolution du cuivre dans l'eau; **J. PIONCHON** (*C. R.*, t. **154**, p. 865 ; 4.1912).

Recherches sur le mode de décomposition du sulfite de cuivre; **H. BAUBIGNY** (*C. R.*, t. **154**, p. 1606; 6.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 818 et *Ann. chim. et Phys.* (8), t. **20**, p. 5). — Le sulfite de Cu est obtenu, soit par double déc. entre SO^3Na^2 et un sel neutre de Cu, soit par action de SO^2 sur CuO. Il se transforme spontanément par *autoréduction*, et en dehors de la présence de tout excès de sulfite alcalin en produisant une faible quantité d'ac. dithionique, la réaction principale est la formation de sulfite cuivreux et de SO^4H^2 qui, réagissant sur le sulfite cui-

vrique encore en présence, redonne du SO^4Cu et SO^2 lequel redissout une partie des sulfites, et peut même agir comme réducteur sur le sulfate cuivrique; la réaction se poursuit ainsi progressivement, le sulfite cuivreux formé et dissous à la faveur de SO^2 donnant finalement naissance soit au chlorure cuivreux insol. si l'on opère avec $CuCl^2$, soit à du sulfite cuprosocuprique $Cu^2(OH)^2.Cu^2SO^3 + 5CuSO^3 + 4H^2O$ si l'on emploie d'autres sels de Cu que les sels halogénés. M. SOMMELET.

Essai de détermination de quelques poids atomiques; **H. PÉCHEUX** (*C. R.*, t. **154**, p. 1419); 5.1912). — L'auteur a essayé de déterminer les poids at. de quelques métaux par la méthode électrolytique, en les comparant directement à Ag pur; pour Ag = 108, il a trouvé : Pb = 207,09, Cu = 63,50, Zn = 65,51.

M. SOMMELET.

Sur le kermès Cluzel; **M. GALLOIS** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. **5**, p. 431-438; 4.1912). — De l'examen d'un certain nombre d'échantillons, l'auteur conclut que le kermès minéral contient des quantités variables de soufre doré d'antimoine, de fer et d'hyposulfite de sodium. M. SOMMELET.

La constitution des métatungstates et la basicité des tungstates complexes; **H. COPAUX** (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **26**, p. 22-41 ; 5.1912). — L'ac. métatungstique est un corps de même nature que les ac. boro, silico et phosphotungstiques. Ces quatre acides ont pour vraies basicités celles qu'on observe dans leurs sels solubles et bien cristallisés, soit respectivement 6,5,4 et 3, mais, au sein de l'eau, ils se transf. plus ou moins profondément et donnent certaines bases, des pptés cristallins, insol. ou peu sol. Ces pptés, étant le résultat de l'élimination immédiate des produits de l'hydrolyse, ont une basicité anormale : 7 pour l'ac. phospho, 8 pour l'ac. silico, 9 pour l'ac. boro, 10 pour l'ac. métatungstique. A. BOUCHONNET.

Sur les oxychlorures de zirconium; **Ed. CHAUVENET** (*C. R.*, t. **154**, p. 1234; 5.1912). — La littérature mentionne l'existence de 3 oxychlorures de Zr : $ZrCl^4.2ZrO^2$, $ZrCl^4.3ZrO^2$, $3ZrCl^4.ZrO^2$. L'auteur n'a pas pu reproduire le 1er et le 3e composé. Le 2e, préparé par Endemann (*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **11**, p. 219; 1875), est sous forme d'hydrate $Zr^4O^6Cl^4,6H^2O$ qui, chauffé, devient *anhydre* ; on obtient un hydrate de même composition en chauf-

fant $ZrOCl^2.2H^2O$ à 150° dans un courant de HCl : $2ZrOCl^2.2H^2O = 2HCl + ZrOCl^2.ZrO^2.3H^2O$. Cet hydrate devient anhydre à 230° et se transf. dans l'oxychlorure d'Endemann pour lequel l'auteur admet la constitution $ZrOCl^2.ZrO^2$; à 600°; l'oxychlorure commence à se décomposer en $ZnCl^4$ et ZrO^2; H^2O déc. l'hydrate $ZrOCl^2.ZrO^2.3H^2O$ en $ZnCl^4$ et ZrO^2; mais elle est sans action sur $ZrOCl^2.ZrO^2$: HCl dilué dissout ces 2 combinaisons.

M. SOMMELET.

Les niobotantalotitanates uranifères (radioactifs) des pegmatites de Madagascar; leur association fréquente à des minéraux bismuthifères: **A. LACROIX** (*C. R.*, t. **154**, p. 1050; 4.1912).

Sur les gites aurifères filoniens en Afrique occidentale; **H. HUBERT** (*C. R.*, t. **154**, p. 1178; 4.1912).

Sur un procédé de soudure du platine au quartz; **G. BERLEMONT** (*C. R.*, t. **154**, p. 1217; 5.1912). (*Bull.* (4), t. **11**, p. 716).

Recherches sur la houille; **A. WAHL** (*C. R*, t. **154**, p. 1094; 4.1912).

Sur un perazoture de carbone; **G. DARZENS** (*C. R.*, t. **154**, p. 1232; 5.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 4). — Le perazoture CN^4 est stable à l'état de pureté; en présence de traces de Br il se polymérise et devient insol. éther; à cet état, il est beaucoup plus stable et ne détone plus par le choc. Sa sol. aq. s'altère par suite de sa transf. en ac. azido-carbonique, puis en CO^2 et ac. azothydrique : $CN^4 \rightarrow \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!N.CONH^2 \rightarrow \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!N.CO^2H \rightarrow CO^2 + N^3H$. Ce perazoture est le plus endothermique des corps connus; on a approximativement : C(solide) $+ 2N^2 + 92$cal.6 $= CN^4$ (solide) et CN^4 (solide) $= CN^4$ (polymère) $+ 10$cal. 4.

M. SOMMELET.

Sur les éthylates de calcium et de baryum et leur décomposition catalytique; **de FORCRAND** (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **26**, p. 209-227; 6.1912). Voir *Bull.*, t. **11**. p. 558.

Condensation des alcoolates de sodium primaires avec les alcools secondaires; **M. GUERBET** (*C. R.*, t. **154**, p. 1357; 5.1912).

Action de la potasse caustique sur les alcools tertiaires; nouvelle méthode de diagnose des alcools de poids moléculaire élevé; M. GUERBET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 377-381; 4.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 533.

Déshydratation catalytique des alcools par voie sèche; J. B. SENDERENS (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **25**, p. 449-529; 4.1912). Voir *Bull.* (4), t. **1**, p. 341, 524, 687; t. **3**, p. 183, 197, 564, 633, 802, 823; t. **5**, p. 128, 975; t. **7**, p. 445, 645, 707, 1012, 1063; t. **9**, p. 370, 853.

Contribution à l'étude des glycol-alcoolates métalliques; E. CHABLAY (*C. R.*, t. **154**, p. 1507; 6.1912). — L'action des métaux-ammoniums sur une sol. de glycol dans NH^3 liquide a permis de préparer les *glycol-monoalcoolates de Na et de K* bien crist. et celui de *Li* qui est une poudre blanche amorphe. Ces comb., chauffées dans un courant d'H, perdent du glycol entre 160 et 200° et fournissent les *glycol-dialcoolates alcalins :* $2CH^2OH.CH^2ONa = CH^2OH.CH^2OH + CH^2ONa.CH^2ONa$. Le calcium-ammonium donne directement naissance au *glycol-alcoolate neutre* $\begin{matrix} CH^2.O \\ | \\ CH^2.O \end{matrix}\!\!>\!Ca$ qui se forme encore par voie de double déc. entre le glycol monosodé et l'azotate de Ca. La double déc. entre le glycol monosodé et l'azotate thalleux conduit aussi immédiatement au dérivé bisubstitué $CH^2OTl.CH^2OTl$. M. SOMMELET.

Sur l'éther diméthylique du pentine-diol-1.5 et son hydrogénation; LESPIEAU (*C. R.*, t. **154**, p. 886; 4.1912). — L'éther méthylique du butine-1.ol-4 (*Bull.* (4), t. **3**, p. 1179), donne un dér. magnésien mixte que $ClCH^2OCH^3$ transforme en *éther diméthylique du pentine-diol-1.5*, liquide, $Eb_{760} = 176\text{-}177°$, $D_{16} = 0.9385$, $n_D^{16} = 1.442$, pptant les sol. aq. de $HgCl^2$; Br donne l'*éther diméthylique du dibromo-2.3-pentène-diol-1.5.*, liq. $Eb_{15} = 132\text{-}133°$. Par hydrogénation catalytique en présence de Pt réduit, l'éther diméthylique acétylénique fournit l'éther diméthylique du glycol pentaméthylénique $Eb_{760} = 156\text{-}157°$ et par réduction plus avancée l'éther méthylique du *n*-pentanol, $Eb_{760} = 99\text{-}100°$.

M. SOMMELET.

Sur les propriétés physiques des composés organiques sulfurés; M. DELEPINE (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **25**, p. 529-574; 4.1912). Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 236, 553.

Sur les amides hypochloreux, hypobromeux et hypoïodeux : E. BOISMENU (*Journ. de Ph. et de Ch.* 7, t. 5, p. 382-388, 440-445 et 479-485 ; 4 et 5.1912. Voir *Bull.* 4, t. 11, p. 355). — L'ac. hypochloreux pur, obtenu par dissol. de l'anhydride dans H^2O, réagit à froid sur les amides en donnant, suivant les proportions des réagissants, une amide soit monochlorée, soit dichlorée à l'azote, que l'auteur considère comme amide mixte de ClOH, à cause de l'action, en présence de l'eau, sur KI, sur l'indigo, sur As^2O^3, etc. — *Acétamide monochlorée*, crist. sol. eau froide, déc. par l'eau chaude F. 110° — Les amides N-dichlorées sont des liq. plus denses que l'eau, jaunâtres, instables, d'odeur chlorée dont l'instabilité croît en même temps que croît leur poids mol. L'auteur a prép. les dér. de la formiamide, de l'acétamide et de la propionamide ; la formiamide dichlorée n'est stable qu'au-dessous de 0°, à T plus élevée, elle se déc. avec dégagement de chaleur et détonation. Ces amides dichlorées réagissent sur KI en mettant en liberté 4 atomes d'I. — Les amides bromées ont déjà été décrites (*loc. cit.*). — Les amides iodées ont été obtenues en faisant réagir les amides, dissoutes dans l'éther acétique, sur IOH naissant obtenu en traitant au sein du même solvant I par Ag^2O sec ; ces amides iodées sont solides, déc. par H^2O avec mise en liberté d'I, mettent en liberté, en présence de KI, un poids d'I double de celui qu'elles contiennent ; leurs sol. décolorent l'indigo et donnent avec NH^3 des pptés gris, qui, à l'état sec, détonent par le choc ou la chaleur. Ce sont donc des amides mixtes hypoïodeuses. *Formiamide iodée* H.CO.NH.I, F. vers 95°, peu stable. *Acétamide iodée* CH^3.CO.NH.I, F. 143° (déc.) sol. alcool, éther acétique, acétone, alcool méthyl., peu sol. éther, presque insol. C^6H^6, éther de pétrole, $CHCl^3$. *Propionamide iodée*, F. vers 128° (déc.).

M. SOMMELET.

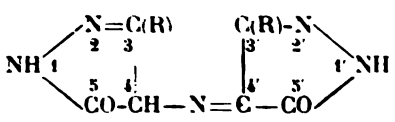
Action de l'eau oxygénée sur l'acide lactique et le glucose : J. EFFRONT (*C. R.*, t. 154, p. 1296 ; 5.1912). — H^2O^2 décompose les matières albuminoïdes et les aminoacides en milieu alcalin, neutre ou acide, avec production d'oxyacides et de NH^3 ; H^2O^2 réagit également sur les oxyacides et sur leurs sels, mais plus rapidement sur les acides libres. L'ac. lactique fournit dans ces conditions l'ac. acétique avec un R^t presque théorique, accompagné de petites quantités d'alcool et d'aldéhyde. Le glucose, oxydé par H^2O^2 seule, fournit les ac. formique, acétique et oxalique en même temps qu'une petite quantité d'alcool. M. SOMMELET.

Sur les éthers de l'acide dichlorosuccinique et leurs isomères stéréochimiques ; G. DARZENS et **SÉJOURNÉ** (*C. R.*, t. **154**, p. 1615 ; 6.1912). — Ces éthers résultent de la réaction de $SOCl^2$ sur les éthers tartriques en présence de pyridine. Le *d*-tartrate de méthyle fournit le *dichlorosuccinate de méthyle*, crist. (alcool méthyl.) F. 62-63°, sol. $CHCl^3$ et éther, peu sol. alcool, insol. eau, $Eb_{20} = 126°$, $Eb_4 = 106°$; $[\alpha_D]_{20} = -66°$ en sol. chloroformique ; *dichlorosuccinate d'éthyle*, liquide $Eb_3 = 116°$. *Dichlorosuccinate de méthyle inactif* (éther tartrique racémique + $SOCl^2$), F. 43°, $Eb_3 = 105°$; cet éther semble différent de ceux préparés par Kirchhoff et par van der Riet et A. Michaël et l'auteur le regarde comme un 3e isomère inactif. Ces éthers dichlorés, chauffés avec la diméthylaniline donnent les éthers monochlorofumariques ; le dichlorosuccinate d'éthyle actif fournit le *chlorofumarate d'éthyle*, $Eb_7 = 117°$, donnant avec l'hydrazine le *pyrazolone-carbonate d'éthyle*, F. 184°. Les éthers chlorofumariques résistent à l'action d'une 2e mol. de diméthylaniline. M. SOMMELET.

Sur les acides aldéhydes acycliques. Acide-aldéhyde succinique ; E. CARRIÈRE (*C. R.*, t. **154**, p. 1173 ; 4.1912). L'éther formylsuccinique de Wislicenus, saponifié par ébull. avec une sol. aq. d'ac. oxalique, fournit, avec dégagement de CO^2, l'*acide-aldéhyde succinique* $CHO.CH^2.CH^2.CO^2H$, $Eb_{15} = 142-143°$, *semicarbazone*, F. 194-195° (déc.) ; *p-nitrophénylhydrazone*, aig. rouge violacé F. 180-181° ; *oxime*, F. 102-103° ; *ac. naphtocinchoninique*, F. > 250°. L'acide aldéhyde, abandonné à lui-même, se transf. en un *trimère* solide F. 167° qui, par dist. dans le vide, régénère l'acide aldéhyde en même temps qu'il fournit un produit F. 146° résultant de la condens. de 2 mol. d'acide-aldéhyde avec élimination de 1 mol. H^2O. L'acide-aldéhyde succinique répond bien à la forme aldéhydique et non oxylactonique $\left.\begin{matrix} CH^2.CHOH \\ CH^2.CO \end{matrix}\right| > O$ car, par éthérification au moyen de l'alcool éthylique, on obtient l'*éther éthylique* de *l'acide aldéhyde succinique*, $Eb_{12} = 84°$ et son *acétal*, $Eb_{12} = 105°$. Le 1er donne une *semicarbazone* et une *p-nitrophénylhydrazone* crist. et une *oxime* $Eb_{14} = 139°$; l'hydrazine le transf. en une *pyridazinone* $Eb_{19} = 145°$, F. 37°. M. SOMMELET.

Sur la préparation des éthers α β-dicétoniques ; A. WAHL et **M. DOLL** (*C. R.*, t. **154**, p. 1237 ; 5.1912). — Les auteurs ont appliqué la méthode de Bouveault et Wahl (*Bull.* (3), t. **33**, p. 475)

de prép. des éthers-sels α.β-dicétoniques, aux éthers propionyl-, butyryl- et heptylylacétiques; ces éthers β-cétoniques sont transformés par les vapeurs nitreuses en éthers dicétoniques avec un R' de 50 à 55 0/0 du poids de la matière première. *Propionylglyoxylate d'éthyle* $C^2H^5.CO.CO.CO^2C^2H^5$, $Eb_{10} = 77-80°$, $D_0 = 1.142$, légèrement sol. eau. *Butyrylglyoxylate d'éthyle* $C^3H^7.CO.CO.CO^2C^2H^5$ $Eb_{10} = 83-86°$, $n_0 = 1.104$. *Heptoylglyoxylate d'éthyle* $C^6H^{13}.CO.CO.CO^2C^2H^5$, $Eb_{10} = 124-128°$, $D_0 = 1.021$, insol. eau. Ces comb. se décolorent au contact de H^2O ou de C^2H^6O, mais sans permettre l'isolement d'hydrates ou d'alcoolates crist.; l'aniline et l'hydroxylamine donnent des comb. huileuses; les o-diamines fournissent des dér. de la quinoxaline : *éthyl-2-quinoxaline-carbonate d'éthyle-3*, aig. F. 64°; *hexyl-2-phénoquinoxaline-carbonate d'éthyle-3*, F. 64-65°; *propyl-2-.....* F. 83-84°. La semicarbazide conduit aux *disemicarbazones de l'éther propionylglyoxylique*, F. vers 235° (déc.) du *butyrylglyoxylate*, F. vers 247° (déc.), de l'*heptoylglyoxylate*, F. vers 230° (déc.). $C^6H^5.NH.NH^2$ donne des *phénylhydrazino-pyrazolones* $C^6H^5.N\begin{cases} N=C-R \\ CO-C=N.NH.C^6H^5 \end{cases}$. *Phénylhydrazo-4-phényl-1-éthyl-3-pyrazolone-5*, F. 157°; *Phénylhydrazo-4-phényl-1-propyl-3-pyrazolone-5*, F. 133-134°; *Phénylhydrazo-4-phényl-1-hexyl-3-pyrazolone-5*, F. 100-101°; ces diverses comb. ont été reproduites en faisant réagir le chlorure de benzène-diazomium sur les éthers β-cétoniques, puis la phénylhydrazine sur le produit obtenu. L'hydrate d'hydrazine réagit sur les éthers α.β-dicétoniques avec production d'acides rubazoniques répondant à la constitution :



Ac. diéthyl-3.3'-rubazonique, crist. F. 235° (déc.); *ac. dipropyl-3'.3-rubazonique*, F. 260°. M. SOMMELET.

Sur un mode de formation de l'acroléine; ŒCHSNER DE CONINCK (*C. R.*, t. **154**, p. 1353; 5.1912). — D'après l'auteur, la dist. sèche du formiate de Na fournirait de l'acroléine; celle-ci a été transformée en acroléine-ammoniaque, puis cette comb. soumise elle-même à la dist. sèche, a fourni de la picoline.

M. SOMMELET.

Action des chlorures des acides α-alcoxylés sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc ; E. E. BLAISE et **L. PICARD** (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **26**, p. 258-288 ; 6.1912). Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 39, 85, 537. A. BOUCHONNET.

Synthèses au moyen des dérivés organométalliques mixtes du zinc. Cycloacétals mixtes ; E. E. BLAISE (*C. R.*, t. **154**, p. 596 ; 2.1912). — Les chlorures d'acides dérivés des éthers-sels des α-oxyacides réagissent de façon anormale sur les dérivés organozinciques mixtes en donnant des comb. à la fois éthers-oxydes et éthers-sels que l'auteur désigne du nom de *cycloacétals mixtes* : $R.CH(O.CO.R')COCl + R''.Zn.I = R.CH(COCl).O.C(OZnI)R'R'' = Cl.Zn.I + R.CH\langle{}^{CO.O}_{O.C}{}^{R'}_{R''}$. Leur hydrolyse par les alcalis donne une cétone à fonction simple $R'.CO.R''$ et l'acide alcool primitif. *Cycloacétal lactique de la méthyl-n-propylcétone* ($R = CH^3$, $R' = CH^3$, $R'' = C^3H^7$) $Eb_{22} = 90°$. *Cycloacétal oxyisobutyrique de la méthyléthylcétone* $Eb_{13} = 64°$. *Cycloacétal oxycaproïque de la méthyléthylcétone* $Eb_{12} = 103°$. *Cycloacétal oxyheptylique de la méthyléthylcétone* $Eb_{12} = 115°$. M. SOMMELET.

Synthèses au moyen des dérivés organométalliques mixtes du zinc. Aldéhydes ; Ed. BLAISE (*C. R.*, t. **154**, p. 1086 ; 4.1912). — Les chlorures des acides α-formoxylés réagissent sur les dér. mixtes organozinciques en donnant naissance à des *cycloacétals mixtes* (voir extrait précédent) $RCH\langle{}^{O-CO}_{O-CH-R'}$, qui, par hydrolyse, donnent naissance à des aldéhydes. *Acide α-formoxypropionique* $CH^3.CH(O.CO.H).CO^2H$ (ac. lactique $+ H.CO^2H +$ anh. acétique à -20°), aig. (C^6H^6) F. 78°, $Eb_{13} = 120\text{-}121°$; *chlorure d'acide* (ac. formoxylé $+ SOCl^2$), $Eb_{10} = 59°$; *anilide*, F. 82°. *Acide α-formoxy-isobutyrique*, aiguilles ou tables (C^6H^6) F. 64-65°, $Eb_{15} = 125\text{-}126°$; *chlorure*, $Eb_{14} = 53°,5\text{-}54°$; *anilide*, F. 100-101°. Les deux acides formoxylés sont rapidement saponifiés à l'air humide. Le chlorure formoxypropionique réagit sur $I.Zn.C^3H^7$ à

(I) $CH^3\text{-}CH\langle{}^{O-CO}_{O-CH-CH^3}$ $\qquad$ $C^3H^7\text{-}CH\langle{}^{O-CO}_{O-CH-CH^3}$ (II)

—20° en donnant le *cycloacétal lactique de l'éthanal* (I), $Eb_{19} = 60°$ et le *cycloacétal lactique du butanal* (II), $Eb_{17} = 82°$; le 1er est dû

à une déc. du chlorure d'acide avec production de CO et HCl. Le chlorure formoxyisobutyrique fournit avec I.Zn.C^3H^7 uniquement le *cycloacétal oxyisobutyrique du butanal*, liquide Eb_{20} = 84-85°. L'hydrolyse de ces acétals a été effectuée par ébull. avec une sol. aq. d'acide oxalique à 60 0/0. M. SOMMELET.

Sur l'emploi des carbonates dans la préparation catalytique des cétones; J. B. SENDERENS (*C. R.*, t. **154**, p. 1518; 6.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 590.

Note sur l'aralia du Japon et son glucoside; L. DANZEL (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 530-534; 6.1912). — Les feuilles de l'Aralia du Japon renferment un glucoside crist., l'*araline*, F. vers 260° (bloc Maquenne) sol. alcool surtout à chaud, sol. dans 140 cc. d'alcool froid, très peu sol. C^6H^6, acétone, dichloroéthylène, insol. eau, éther, ammoniaque et potasse; il est dextrogyre $\alpha_1 = + 52°,50$, non azoté, non réducteur, il donne en sol. alcool. avec $FeCl^3$ une coloration jaune d'or. Hydrolysé par SO^4H^2 à 2 0/0, il fournit du *d*-glucose et une subst. crist., l'*aralidine*, crist. (alcool à 96°) F. 246-248°, insol. eau, peu sol. éther bouill., peu sol. dichloroéthylène, fonctionnant comme un acide.

M. SOMMELET.

Action des rayons ultraviolets sur l'amidon; J. BIELECKI et R. WURMSER (*C. R.*, t. **154**, p. 1429; 5.1912). — L'amidon pur, en sol. aq., exposé aux rayons ultraviolets, subit des réactions de dédoublement et d'oxydation avec production de dextrines, de sucres réducteurs, de pentoses, d'aldéhyde formique et de corps à fonction acide. M. SOMMELET.

Salvarsan et eau distillée; A. RICHAUD (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 399-402; 4.1912).

Nouveaux colorants dérivés de la phényl-oxyaniline; A. MAILHE (*C. R.*, t. **154**, p. 1240; 5.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 563.

Sur les dérivés halogénés des oxydes phénoliques; A. MAILHE et M. MURAT (*C. R.*, t. **154**, p. 601; 2.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 328, pour les dérivés chlorés et bromés de l'oxyde de phényle). — Les oxydes de crésyle ont été obtenus par déshydratation catalytique des crésols au moyen de la thorine. L'oxyde de crésyle,

traité par Cl, fournit un *dér. monochloré*, Eb. = 308-310° et un *dér. dichloré*, Eb. = 338-330° (?). Br conduit à un *dér. monobromé de l'oxyde de m-crésyle*, Eb_{670} = 330°, D_{10} = 1.4162 et à un dibromé. — *Dér. monochloré de l'oxyde de crésyle*, Eb_{760} = 315°; *dér. dichloré*, Eb_{20} = 240-245°, D_{10} = 1.180. *Dér. monobromé*, Eb_{760} = 330-333°, D_{10} = 1.417; *dér. dibromé*, crist. F. 131°, indistillable. M. SOMMELET.

Sur les dérivés nitrés de l'oxyde de diphénylène; A. MAILHE (*C. R.*, t. **154**, p. 1515; 6.1912). — La nitration directe de l'oxyde de diphénylène $\begin{matrix} C^6H^4.C^6H^4 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$ par NO^3H fumant fournit un *dér. dinitré* F. 245°, un *dér. tétranitré* F. 168° et un *dér. pentanitré* F. 122°; le dinitré, réduit par Fe + $C^2H^4O^2$, fournit une *diamine* F. 125°, donnant par $FeCl^3$ une coloration rouge sang. Une nitration plus avancée ($NO^3H + SO^4H^2$) conduit à un *dér. hexanitré*, F. 135°, qui lui-même est transformé à chaud, par SO^4H^2 fumant, en *dér. disulfoné et hexanitré de l'oxyde de diphénylène*, F. 215°. En sol. acétique, l'oxyde de diphénylène fournit, à chaud, sous l'influence de NO^3H fumant un *dér. mononitré*, aig. jaunes F. 175°. (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 840). M. SOMMELET.

Synthèses diverses à partir de la butyrone; AMOUROUX et et **MURAT** (*C. R.*, t. **154**, p. 992; 4.1912).

Condensations de la butyrone avec les organomagnésiens; MURAT et **AMOUROUX** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 473-478; 5.1912). — La butyrone utilisée possédait les constantes suivantes : Eb_{760} = 144-145°, D_0 = 0,8195, n_D = 1,414. — *Isoamyldipropylcarbinol* (butyrone + iso-$C^5H^{11}MgBr$), liq. Eb_{17} = 114-116°, D_0 = 0,8548, D_{19} = 0,8388, n_D = 1,443; déshydraté catalytiquement par Al^2O^3 à 300°, cet alcool fournit un *carbure* éthylénique $C^{12}H^{24}$, Eb_{760} = 191°-192°, D_0 = 0,7851, D_8 = 0,7672, n_D = 1,434 qui, hydrogéné en présence de Ni à 200-250°, donne l'*isoamyldipropylméthane* $C^5H^{11}.CH(C^3H^7)^2$, liq. à odeur de pétrole Eb_{760} = 0,7538, n_D = 1,425. — *Isobutyldipropylcarbinol* (butyrone + isoC^4H^9Cl), liq. Eb_{20} = 110-114°, D_0 = 0,8577, D_{14} = 0,8445, n_D = 1,439; par déshydratation, on obtient un *carbure* $C^{11}H^{22}$ d'odeur désagréable, Eb_{760} = 180-183°, D_{15} = 0,771, n_D = 1,433. — *Phényldipropylcarbinol* (butyrone + C^6H^5MgBr), liq. visqueux Eb_{20} = 134°, D_0 = 0,9589, D_{15} = 0,947, n_D = 1,516;

$C^6H^5.N : C : O$ ne donne pas de phénylurethane; l'anh. acétique fournit un *éther acétique* $Eb_{19} = 100°$ (déc.), $D_{15} = 0,8973$; en déshydratant l'alcool en présence de thorine, on obtient le *carbure* $C^6H^5.C(:C^3H^6).C^3H^7$, $Eb_{760} = 228°$, $D_{15} = 0,8855$; $n_{15} = 1,522$ donnant un *nitrosochlorure* blanc F. 112° (déc.) — *Benzyldipropylcarbinol* (butyrone + $C^6H^5.CH^2.MgCl$), liq. visqueux d'odeur aromatique $Eb_{30} = 161-164°$, $D_0 = 0,9506$, $D_{19} = 0,9386$, $n_D = 1,513$; *carbure éthylénique* corresp., $Eb_{760} = 246-247°$, $D_{19} = 0,902$, $n_D = 1,523$, *nitrosochlorure*, crist. F. 115°; hydrogéné à 280° en présence de Ni, ce carbure se transf. en *benzyl-4-heptane*, $Eb_{756} = 241-244°$, $D_{14} = 0,851$, $n_D = 1,487$. — *Cyclohexyldipropylcarbinol* (butyrone + chl. de cyclohexyle-Mg), liq. d'odeur fruitée $Eb_{11} = 128-130°$, $Eb_{760} = 256-260°$, $D_0 = 0,9157$, $D_{19} = 0,9025$, $n_D = 1,469$; *éther acétique*, $Eb_5 = 133-136°$; *carbure éthylénique* corresp., liq. $Eb_{760} = 226-228°$, $D_{21} = 0,8441$, $n_D = 1.467$, il donne avec le réactif de Denigès un ppté rouge; *nitrosochlorure*, poudre crist. F. 110° (déc.); l'hydrogénation de ce carbure conduit au *cyclohexyl-4-heptane*, liq. $Eb_{760} = 228°$, $D_{13} = 0,8468$, $n = 1,467$.

M. SOMMELET.

Action du bromure de phénylmagnésium sur la pinacoline et sur la méthylpinacoline ; Mme RAMART-LUCAS (*C. R.*, t. **154**, p. 708; 3.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 164). — Les organomagnésiens réagissent sur la triméthylacétophénone pour donner les alcools tertiaires $(CH^3)^3C.COH(R)C^6H^5$ qui sont déshydratés soit par $H.CO^2H$ à chaud, soit par simple chauffage, soit, mieux encore en les soumettant à l'action d'un mélange d'anhydride et de chlorure acétiques au B.-M. — *Diméthyl-2.2-phényl-3-butanol-3* (pinacoline + C^6H^5MgBr), liq. $Eb_{13} = 114-116°$. La déshydratation le transf. en une *comb.* $Eb_{12} = 88-89°$; celle-ci, oxydée par CrO^3 en milieu acétique, fournit CO^2, acétophénone et triméthylacétophénone; l'oxydation du carbinol lui-même conduit au même résultat. La formation d'acétophénone ne peut s'expliquer que si l'on attribue au carbure une chaine triméthylénique. *Diméthyl-2.2-phényl-3-pentanol-3* $(CH^3)^3.C.COH(C^6H^5)C^2H^5$ (méthylpinacoline + C^6H^5MgBr); sa déshydratation fournit un carbure qui ne donne à l'oxydation que CO^2 et triméthylacétophénone. La diméthylpinacoline (pentaméthylacétone) ne réagit pas sur C^6H^5MgBr.

M. SOMMELET.

Déshydratation du pseudobutyldiphénylcarbinol ; Mme RAMART-LUCAS (*C. R.*, t. **154**, p. 1088; 4.1912). — C^6H^5MgBr réagit sur la triméthylacétophénone pour donner l'alcool tertiaire

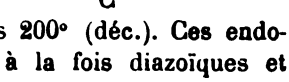
$(C^6H^5)^2.COH.C(CH^3)^3$ (*Bull.* (4), t. **9**, p. 164) ne fournissant ni phényluréthane, ni éther-sels, se transformant par $SOCl^2$ en *éther chlorhydrique* $C^{17}H^{19}Cl$, F. 72-73°. Le diphényl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1 soumis à l'ébull. à la pression ordinaire subit pour une faible part une déc. en $(C^6H^5)^2CO$ et $CH(CH^3)^3$ et d'autre part se déshydrate. La déshydratation est plus complète à froid si on traite l'alcool par un mélange de chlorure et d'anhydride acétique : il se forme en même temps qu'un *carbure* $C^{10}H^{18}$ un *chlorure* $C^{17}H^{19}Cl$, F. 109°, sans doute isomère de position de la comb. $C^{17}H^{19}Cl$, signalée plus haut. L'oxydation chromique de l'alcool fournit CO^2, acétophénone et benzophénone; celle du carbure donne CO^2, un *acide* $C^{17}H^{18}O^2$, aig. (éther) F. 173°, sol. éther, alcool, ligroïne, peu sol. eau bouill., de l'acétophénone et de la benzophénone. M. SOMMELET.

Acide isopropyldiphénylacétique ; Mme RAMART-LUCAS (*C. R.*, t. **154**, p. 1617 ; 6.1912). — (Voir extrait précédent). Le pseudobutyldiphénylcarbinol fournit par déshydratation un carbure, qui, oxydé, se transf. en un *acide* $C^{17}H^{18}O^2$, F. 173° ; *sel d'Ag* $C^{17}H^{17}O^2Ag$; *chlorure d'acide*, F. 95-96° ; *amide*, aig. F. 149°, sol. éther, alcool. En vue de comparer cet acide à l'ac. isopropyldiphénylacétique, l'auteur a effectué les tentatives suivantes en vue de la synthèse de ce dernier : 1° L'ac. diméthylpyruvique se condense avec C^6H^6 en donnant non pas l'acide cherché, mais l'acide diméthylatropique : $(CH^3)^2CH.CO.CO^2H + C^6H^6 \rightarrow (CH^3)^2CH.COH(C^6H^5).CO^2H \rightarrow (CH^3)^2.C{=}C(C^6H^5).CO^2H$; 2° L'auteur a cherché à préparer la diphénylacétophénone sodée pour l'isopropyler puis dédoubler la cétone isopropylée par la méthode de MM. Haller et Bauer. La diphénylacétophénone est obtenue, à côté d'un peu de di- et de triphénylméthane, quand on condense le chlorure de diphénylacétyle avec C^6H^6, en présence de $AlCl^3$; à froid la forme vinylique apparait seule ; à chaud, on obtient, en plus, l'isomère cétonique. Les deux formes, sous l'action de NH^2Na, en sol. benzénique ou toluénique, se dédoublent en diphénylméthane et benzamide ; 3° Le nitrile diphénylacétique est sodé par NH^2Na en sol. benzénique ; l'iodure d'isopropyle transf. le dér. sodé en *nitrile isopropyldiphénylacétique*, liq. $Eb_{15} = 193°$-195°. Celui-ci saponifié par $C^2H^4O^2 + HCl$ fournit l'*acide isopropyldiphénylacétique*, crist. F. 163°, à côté de son *anhydride* F. 166° et d'une *comb.* $C^{16}H^{16}O^2$, F. 109-110°. M. SOMMELET.

Réduction des β-dicétones ; Ed. BAUER (*C. R.*, t. **154**, p. 1092 ; 4.1912). — L'acétylacétone, hydrogénée par $Na + C^2H^6O$, se

transforme en β.δ-dioxypentane. La benzoylacétone fournit l'aldol de l'acétone (alcool diacétonique) $(CH^3)^2COH.CH^2.CO.CH^3$, l'α-phényl-γ-oxybutane et l'α-phényl-α.γ-dioxybutane. La réduction du dibenzoylméthane ne conduit pas au glycol corresp. mais à un produit de réduction plus avancée l'α.γ-*diphényl-α-oxypropane* $C^6H^5.CH^2.CH^2.CHOH.C^6H^5$, $Eb_{13} = 189\text{-}191°$, que l'oxydation chromique transforme en benzylacétophénone. M. SOMMELET.

Recherches sur les endoazoïques ; H. DUVAL (*C. R.*, t. **154**, p. 780 ; 8.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 852). — L'auteur a déjà prép. des composés bis-endoazoïques à partir des dérivés o.o-diaminés du diphénylméthane possédant en para des groupements carbonés ; il a constaté que la substitution chlorée en para favorise aussi cette formation et en diazotant en sol. sulfurique l'o.o-diamino-p.p-dichlorodiphénylméthane, il a obtenu l'*o.o-bisendoazo-p.p-dichlorodiphénylméthane*



crist. orangé (pyridine), peu sol., F. vers 200° (déc.). Ces endoazoïques se comportent comme étant à la fois diazoïques et azoïques. L'o-acétylaminodiphénylméthane, nitré par NO^3H fumant $+SO^4H^2$, fournit un mélange de *dérivés dinitré* F. 265° et *trinitré* F. 213° ; après désacétylation, transf. en sulfates et diazotation, on obtient deux monoendoazoïques : le *dinitro-o-endazodiphénylméthane* $\begin{matrix}(NO^2)^2C^{12}H^7\text{-}N\\ \| \qquad\quad \|\\ CH\text{——}N\end{matrix}$ F. 324° et le *trinitro-o-endazodiphénylméthane* $\begin{matrix}(NO^2)^3C^{12}H^6\text{-}N\\ \| \qquad\quad \|\\ CH\text{——}N\end{matrix}$ F. 248°. Ces composés donnent des sels peu sol. permettant leur purification : cette propriété semble être en relation avec la présence du groupe CH. M. SOMMELET.

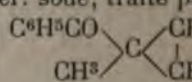
Leucobases et colorants du diphényéthylène ; préparation de quelques dérivés éthyléniques amido-alcoylés ; P. LEMOULT ; (*C. R.*, t. **154**, p. 1622 ; 6.1912). — L'action des dér. organomagnésiens sur la cétone de Michler ne fournit pas les alcools $R.COHD\mathit{m}^2$ ($D\mathit{m} = —C^6H^4.N(CH^3)^2$) mais permet seulement d'isoler les comb. non saturées qui dérivent de ces alcools par déshydratation. L'auteur, en utilisant les dér. magnésiens de $n.C^3H^7I$, de $CH^3.CHI.CH^3$, de $n.C^4H^9I$, de (iso) C^4H^9I, de $CH^3.CHI.CH^2CH^3$, a obtenu les comb. suivantes : $C^2H^5.CH=C(D\mathit{m})^2$, F. 47°,5 ; $(CH^3)^2C=(D\mathit{m})^2$, F. 89° ; $C^3H^7.CH=C(D\mathit{m})^2$, aig. (alcool) F. 50°,5 ; $(CH^3)^2CH.$

$CH{=}C(Dm)^2$, n'a pas été obtenu crist. ; $CH^3(C^2H^5)C{=}C(Dm)^2$, crist. (alcool) F. 79°. Les 1re, 2e, 3e et 5e comb. se dissolvent à froid dans $C^2H^4O^2$ en donnant des colorations faibles qui se foncent, du bleu vert au bleu violacé, après chauffage au B.-M., ces sol. froides donnent de belles colorations par addition de PbO^2.

M. SOMMELET.

Acide chrysophanique et chrysarobine; **G. LÉGER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 588-591 ; 6.1912). — L'auteur appelle l'attention sur le fait que l'ac. chrysophanique est, commercialement, un produit très rare et qu'on lui substitue communément la chrysarobine. On peut distinguer ces deux comb. par les réactions suivantes : 1° Si on traite le produit solide par SO^4H^2 concentré, on obtient avec l'ac. chrysophanique une coloration rouge groseille, et avec la chrysarobine une coloration jaune orangé; 2° 1 centigr. du produit trituré avec 3 à 5 gouttes d'alcool à 90°, puis additionné de soude très étendue (5 gouttes de lessive à 36° B pour 20 cc. d'eau) donne lieu pour l'ac. chrysophanique à une sol. rouge groseille avec dissolution immédiate, et pour la chrysarobine à une dissol. assez lente avec apparition d'une teinte rose pâle, puis rouge de plus en plus intense. M. SOMMELET.

Action de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles sur le benzoyltriméthylène ; **A. HALLER** et **E. BENOIST** (*C. R.*, t. **154**, p. 1567; 6.1912). — Le benzoyltriméthylène-carbonate d'éthyle, $Eb_{20} = 160\text{-}163°$, donne une *oxime* F. 152° et par saponification conduit à l'*acide* libre, crist. F. 146-147° ; cet acide, à $T = 150°$, perd CO^2 et fournit le benzoyltriméthylène, $Eb_{15} = 121\text{-}123°$, *oxime* F. 95-96°. Cette cétone résulte encore de la condens. du chlorure de l'ac. triméthylène-carbonique avec C^6H^6, en présence de $AlCl^3$. La cétone, sous l'influence de NH^2Na, se transf. en dér. sodé en présence de C^6H^6 sec et en benzamide + triméthylène (?) en présence de C^6H^6 humide. Le dér. sodé, traité par CH^3I, fournit le *méthylbenzoyltriméthylène*



$Eb_{18} = 127\text{-}128°$; *oxime*, F. 115° (déc.) ; *p-nitrophénylhydrazone*, feuillets orangé F. 112° ; la cétone méthylée, chauffée avec NH^2Na, en présence de C^6H^6, se déc. en benzamide et méthyltriméthylène (?). *Allylbenzoyltriméthylène* (benzoyltriméthylène sodé $+ C^3H^5I$), $Eb_{16} = 136\text{-}137°$, non modifié par NH^2Na. *Benzylbenzoyltriméthylène* (benzoyltriméthylène sodé $+ C^6H^5.CH^2Cl$), tables

(éther de pétrole) F. 33°,5, $Eb_{20} = 203$-$204°$, ne donne pas d'oxime; NH^2Na, en présence de C^6H^6 humdie le scinde en C^6H^6 et *amide de l'acide benzyltriméthylène-carbonique* $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C<\begin{matrix} CONH^2 \\ CH^2.C^6H^5 \end{matrix}$, F. 84° qui fournit par hydratation l'*acide* corresp., crist. F. 103°, sol. alcool, éther, à peu près insol. éther de pétrole; l'oxydation chromique de la cétone benzylée a fourni une *comb.* $C^{17}H^{14}O^2$, crist. F. 87-88°. — L'anneau triméthylénique provoque une exaltation de la réfraction mol. quand il est conjugué avec une double liaison. M. SOMMELET.

Sur l'hydrogénation catalytique de la cyclopentanone; **M. GODCHOT** et **F. TABOURY** (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **26**, p. 41-54; 5.1912). Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 42.

Catalyse des cyclanols par voie humide au moyen de l'acide sulfurique : préparation des cyclènes; **J.-B. SENDERENS** (*C. R.*, t. **154**, p. 1168 ; 4.1912). — Le cyclohexène se produit avec un R' de 80 0/0 en distillant du cyclohexanol en présence de 3 à 4 0/0 en vol. de SO^4H^2. Les méthylcyclohexanols se comportent de même : le dér. para fournit le *méthylcyclohexène* Δ_3, Eb. = 102,5-103°,5 ; le dér. *méta* donne un mélange des *méthylcyclohexènes* Δ_3 et Δ_2 (Eb. = 104-106°), le dér. ortho donne les *méthylcyclohexènes* Δ_2 et Δ_1 (Eb. = 106-108°) et une portion Eb. < 100° que l'auteur regarde comme des stéréoisomères des premiers. Le diméthylcyclohexanol-1.3.4 fournit un mélange de deux hydrocarbures Eb. = 103-104° et Eb. = 122-124°. Le menthol se transf. de même en menthène par chauffage en présence de 1 à 2 0/0 en sol. de SO^4H^2 conc. ou de 4 à 5 0/0 de SO^4H^2 étendu de 2 vol. d'eau, ce qui, d'après l'auteur, établit la nature catalytique de la réaction ; SO^4KH et BO^3H^3 sont vis-à-vis du menthol des catalyseurs moins bons que SO^4H^2 ; $(SO^4)^3Al^2$ anhydre n'a qu'une très faible action. M. SOMMELET.

Sur quelques constantes physiques du cyclohexanol; **de FORCRAND** (*C. R.*, t. **154**, p. 1227; 5.1912). — Le cyclohexanol employé, provenant de l'hydrogénation catalytique du phénol, a été purifié par cristall. répétées, puis par dist. en présence de SO^4Na^2 anhydre; il bout alors à 160°,9 sous 766 mm., fond et se solidifie à + 22°,45, cristallise en octaèdres quadratiques; $D_4^{22°,5} = 0,9471$; à T = 11°, 100 p. de cyclohexanol dissolvent 11.27 p. d'eau, et 100 *p. d'eau dissolvent* 5.67 *p.* de cyclohexanol. M. SOMMELET.

Bromuration de la cyclohexanone et du cyclohexanol; **F. BODROUX** et **F. TABOURY** (*C. R.*, t. **154**, p. 1509; 6.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 658 et 663.

Bromuration de quelques composés hydroaromatiques; **F. BODROUX** et **F. TABOURY** (*C. R.*, t. **154**, p. 1514; 6.1912).

Hydrogénation directe par catalyse des éthers benzoïques : préparation des éthers hexahydrobenzoïques; **P. SABATIER** et **M. MURAT** (*C. R.*, t. **154**, p. 922; 4.1912). — L'ac. benzoïque passant en vapeur mélangée de H sur Ni réduit à $T < 200°$ fournit un peu de cyclohexane et très peu d'ac. hexahydrobenzoïque. A 200°, le benzoate de méthyle fournit du CH^4 et du benzoate de Ni, mais à 180°, en présence d'un grand excès de H on peut facilement transformer les benzoates de méthyle, d'éthyle, d'isoamyle en hexahydrobenzoates. *Hexahydrobenzoate d'isoamyle*. Eb. = 247°, $D_{13} = 0,934$, $n_D = 1.458$ (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 564).

Préparation du phénylcyclohexane et du dicyclohexyle; hydrogénation directe du diphényle; **P. SABATIER** et **MURAT** (*C. R.*, t. **154**, p. 1390; 5.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 564). — Le *phénylcyclohexène*-1.1 provenant de la déshydratation du phényl-1-cyclohexanol-1 bout à 241-243°; hydrogéné en présence de Ni à 220°, il fournit du diphényle et le *phénylcyclohexane*, liquide Eb. = 239°, se solidifiant à 0°, $D_{16} = 0,955$, $n_D^{16} = 1,589$; $SO^4H^2 + NO^3H$ fournissent des dér. nitrés solides. — Le cyclohexyl-1-cyclohexanol-1, déshydraté par $ZnCl^2$, fournit le *cyclohexyl-cyclohexène*, liquide Eb. = 220° qui, à 220°, par hydrogénation catalytique sur Ni, se transf. en *dicyclohexyle*, liquide Eb. = 234°, faiblement attaqué par $SO^4H^2 + NO^3H$. Ce carbure se forme aussi par hydrogénation directe du diphényle; il forme des aig. F. vers 4°, $D_{19} = 0.873$, $n_D = 1,477$. M. SOMMELET.

Recherches sur les β-dicétones cycliques hexaméthyléniques; **G. LESER** (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **26**, p. 227-258; 6.1912). Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 751.

Sur la question du vert malachite hexahydrogéné; exemple de deux leucobases différentes donnant un même colorant; **P. LEMOULT** (*C. R.*, t. **154**, p. 1354; 5.1912) — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 711.

Acides phényl-, p-tolyl-, diphényloxyhomocampholiques et leur transformation en benzylidène-, p-tolylidène- et diphénylméthylène-camphres; **A. HALLER** (*C. R.*, t. **154**, p. 742; 3.1912). — Le benzylidène-camphre, traité par HBr acétique, fournit un dér. bromé F. 146°, un acide solide (I) ou *ac. phényloxyhomocampholique* et un acide visqueux (II) ou *ac. benzylidène-*

(I) $C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2.CHOH.C^6H^5\\CH^2H\end{matrix}$ $C^8H^{14}<\begin{matrix}CH=CH.C^6H^5\\CO^2H\end{matrix}$ (II)

campholique. Le 1er est bien un oxyacide car il ne fournit pas de lactone; il forme de beaux prismes retenant 1 mol. d'alcool de crist. quand on le fait crist. dans les alcools méthylique ou éthylique; ils perdent une partie de cet alcool à l'air et la totalité à 130° et donnent une poudre blanche f. à 205-207°; cet acide se dépose anhydre de l'alcool à 50°; son *sel de Na* est peu sol. dans une sol. aq. froide et conc. de CO^3Na^2 et se dépose de la même sol. bouill. en paillettes blanches dissociables par H^2O pure. — *Acide p-tolyloxyhomocampholique* $C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2.CHOH.C^6H^5.CH^3\\COOH\end{matrix}$. Il se forme quand on traite par CO^3Na^2 en sol. aq. le produit brut obtenu en traitant à refus par HBr le p-tolylidène-camphre en sol. acétique; crist. (éther+éther de pétrole) F. 164°, sol. éther, alc. méthylique et éthylique, presque insol. éther de pétrole; *sel de Na*, dissocié par H^2O; peu sol. CO^3Na^2aq. Cet acide est accompagné d'un acide huileux qui doit être l'acide non saturé corresp. — *Ac. diphényloxyhomocampholique* $C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2COH(C^6H^5)^2\\CO^2H\end{matrix}$ (obtenu au moyen du diphénylméthylène-camphre), paillettes (alcool) F. 210°; *sel de Na*, paillettes nacrées peu sol. eau. Le chlorure d'acétyle, à chaud, transf. les 3 acides précédents (et particulièrement bien les 2 derniers) par déshydratation en les alcoylidène-camphres générateurs. Le p. rot. des alcoylidène-camphres diminue notablement lors de leur passage à l'état d'acide. M. SOMMELET.

Valeur approchée du poids moléculaire du caoutchouc; **P. BARY** (*C. R.*, t. **154**, p. 1159; 4.1912). — Le poids moléculaire du caoutchouc est, d'après l'auteur, à la T de vulcanisation (140°) voisin de 2720. M. SOMMELET.

Sur les oxyhydrofuranes; **G. DUPONT** (*C. R.* t. **154**, p. 583; 2.1912). — *L'auteur a prép.* les β-oxyhydrofuranes secondaires

par hydrogénation des β-cétohydrofuranes et les tertiaires par l'action des organomagnésiens sur les mêmes corps. — Les essais d'hydrogénation par Zn + KOH, Zn + NH^3, HgNa, H en présence de mousse de Pt ont été infructueux. *Tétraméthyl-oxyhydrofurane*

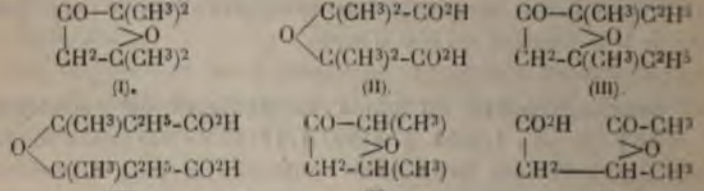
$$\begin{array}{l} CH^2-C(CH^3)^2 \\ | \quad\quad >O \\ CHOH-C(CH^3)^2 \end{array}$$

(tétraméthylcétohydrofurane + Na + C^2H^6O), liq. peu sol. eau, $Eb_{15}=84°$, $D_{17}=0.9483$, $n_D=1.4435$; *uréthane*, F. 123°; *éther acétique*, liq. Eb. = 181-182°, $D_{15}=0.9587$, $n_D=1.4256$; *éther phtalique acide*, F. 139-140°. *Diéthyldiméthyl-oxyhydrofurane*

$$\begin{array}{l} CH^2-C(CH^3)(C^2H^5) \\ | \quad\quad >O \\ CHOH-C(CH^3)(C^2H^5) \end{array}$$

liq. $Eb_{19}=107°$, $D_{15}=0.9539$, $n_D=1.4547$; *éther acétique*, liq. $Eb_{15}=97-98$, $D_{15}=0.9589$, $n=1.4382$. — Le diméthyl-α.α'-cétohydrofurane réagit sur les organomagnésiens avec production des oxydérivés suivants : *triméthyl-α.α'.β-oxy-β-hydrofurane*, liq. $Eb_{16}=71-73°$, $Eb_{755}=171-173°$, $D_{21}=0.9719$, $n_D=1.4420$; *éthyl-β-diméthyl-α.α'-oxy-β-hydrofurane*, liq. $Eb_{96}=79-81°$, $D_{20}=0.9693$, $n_D=1.4485$; *phényl-β-diméthyl-α.α'-oxyhydrofurane*, liq. $Eb_{16}=138-140°$, $D_{20}=1.0827$, $n_D=1.5310$; *benzyl-β-diméthyl-α.α'-oxyhydrofurane*, liq. visqueux $Eb_{15}=146-147°$, $D_{15}=1.0598$, $n_D=1.5251$; *p-tolyl-β-diméthyl-α.α'-oxyhydrofurane*, liq. visqueux $Eb_{15}=149-150°$, $D_{15}=1.0456$, $n_D=1.5288$. — Les tétraméthylcétofurane et diméthyldiéthylcétofurane réagissent sur les magnésiens sous leur forme énolique avec mise en liberté d'hydrocarbure, sauf pour le 1er, dans les cas des bromures de méthyl-, acétylène-et benzyle-Mg; *benzyl-β-tétraméthyl-α.α'oxy-β-furane*, crist. F. 89°. M. SOMMELET.

Oxydation de quelques cétohydrofuranes; G. DUPONT (*C. R.*, t. **154**, p. 987; 4.1912). — L'oxydation du tétraméthylcétofurane (I) par MnO^4K conduit à l'*ac. tétraméthyldiglycolique* (II), crist.



(I). (II). (III).

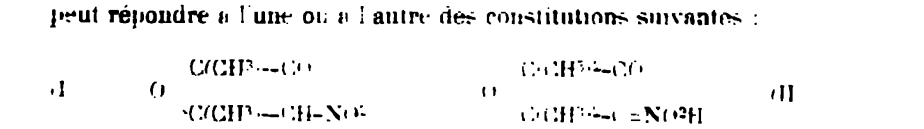
(IV). (V). (VI).

(eau) F. 153-155°, très sol. alcool, moins sol. eau et éther, peu sol. C^6H^6; SO^4H^2 le déc. avec production de CO, de même que P^2O^5 qui fournit en même temps de l'acétone; *sel de Pb*

$(C^8H^{12}O^5Pb)^2.7H^2O$, aig. (eau bouill.) F. 266° ; *éther diéthylique* $Eb_{13} = 114°$, $D_{16} = 1.0173$, $n_D = 1.4292$. — Le diméthyldiéthylcétofurane (III) fournit, à l'oxydation, deux *ac. diméthyldiéthylglycoliques* (IV), l'un crist. alcool F. 155°, donnant un *sel de Pb* anhydre, insol. eau bouill., sel de ... vers 210°, l'autre en crist. éther de pétrole F. 90-92 qui donne un sel de Pb F. 252. — En oxydant le diméthylcétofurane (V) par MnO^4K on constate que l'ouverture de l'anneau s'effectue en $\alpha\beta$ avec production de l'acide *acétyl-β-oxybutyrique* (VI), liq. visqueux $Eb_{12} = 132$-133.

M. SOMMELET.

Sur le dérivé aci-nitre du tétraméthylcétofurane. G. DUPONT (*C. R.*, t. **154**, p. 1176 ; 4.1912). — Le tétraméthylcétofurane nitré à T < 20° par NO^3H fumant donne un *dér. nitré*, aig. (éther de pétrole ou CS^2) F. 71-72°. Il est franchement acide et donne une coloration rouge par $FeCl^3$ (dér. α-nitré). Cette comb. peut répondre à l'une ou à l'autre des constitutions suivantes :



(I) $O\begin{cases} C(CH^3)-CO \\ C(CH^3)-CH-NO^2 \end{cases}$ $O\begin{cases} C(CH^3)^2-CO \\ C(CH^3)^2-C=NO^2H \end{cases}$ (II)

l'étude réfractométrique conduit à admettre la constitution (II). En faisant cristalliser ce nitré dans l'éther de pétrole Eb. 80-100° ou dans C^6H^6, en maintenant quelque temps la T. vers 80°, on obtient une 2e variété en aig. F. 78-79° corresp. sans doute à la formule (I). Le nitrotétraméthylcétofurane est un acide fort, non déplacé de ses sels alcalins par $C^2H^4O^2$; les sels de K, Na, Am, sont les plus sol. ; leurs sol. aq. permettent d'obtenir les sels d'autres métaux peu sol. eau et souvent sol. éther. Les sels décrits sont ($A = C^8H^{12}O^4N$) : A^2Ca, A^2Ba, $2H^2O$, A^2Zn crist. sol. eau ; A^2Cu vert clair ; A^2Hg^2 jaune pâle ; A^2Hg ppté blanc ; A^2Pb jaune pâle ; $A^2Fe.2H^2O$ crist. violets ; A^3Fe brun rouge ; A^2Ni jaune vert ; A^2Co rose ; $A^2Mn.3H^2O$ jaune d'or. — Le dér. nitré distille sans déc. dans le vide ; à la pression ordinaire il se déc., quand on le chauffe, d'après l'équation : $2C^8H^{13}O^4N = C^8H^{12}O^3 + 2CH^3.CO.CH^3 - 2CO - N^2 - H^2O$. Le composé $C^8H^{12}O^3$, bouillant vers 170° est le *dicétotétraméthylfurane* qui, à l'air humide, se transf. en un *dihydrate* blanc ; il donne une *dioxime* qui se volatilise sans fondre vers 240°.

M. SOMMELET.

Action de l'eau oxygénée sur les bromothiophènes ; M. LANFRY (*C. R.*, t. **154**, p. 1090 ; 4.1912). — L'auteur a traité les mono

di-, tri- et tétrabromothiophènes par H^2O^2, en sol. acétique bouill. Les mono- et di- sont partiellement décomposés avec mise en liberté de Br; dans le 1er cas, il y a transformation du monobromé en dibromé. Aucun des composés examinés n'a fourni de quantité isolable de produits oxygénés. M. SOMMELET.

Sur l'acide apoharmine-carbonique, l'apoharmine et quelques dérivés de cette base; V. HASENFRATZ (*C. R.*, t. **154**, p. 704; 3.1912). (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 828). — L'ac. harmique $C^{10}H^8N^2O^4$, que produit l'oxydation chromique de la harmine et de la harmaline, est un ac. bibasique; chauffé dans le vide à 250-280° il perd 1 mol. CO^2 et donne naissance à l'*ac. apoharmine-carbonique* $C^8H^7N^2.CO^2H$. Ce dernier (ou l'ac. harmique) chauffé à 330° perd à nouveau CO^2 et fournit l'*apoharmine* $C^8H^8N^2$, F. 186°, peu sol. eau froide, plus sol. eau chaude, sol. alcool. En sol. aq. additionnée de KOH, elle fournit avec KI + I l'*iodoapoharmine* $C^8H^7IN^2$, aig. F. 158°, très sol. alcool, insol. eau que H naissant (Zn + HCl), ramène à l'état d'apoharmine; *azotate* $C^8H^7IN^2.NO^3H + H^2O$; *chloroplatinate* $(C^8H^7IN^2.HCl)^2\ PtCl^4$; *iodhydrate de méthyliodoapoharmine* $C^8H^6N^2.CH^3.HI$ (base iodée + CH^3I) KOH en libère la *méthyl-iodo-apoharmine* $C^8H^6IN^2.CH^3$, aig. (alcool aq.) F. 155-156°, peu sol. eau. — *Acide apoharmine-sulfonique* $C^8H^7N^2.SO^3H$ (apoharmine + SO^4H^2 concentré froid), crist. sol. eau chaude; HCl bouill. lui fait perdre son groupement SO^3H. — *Acide harmaline-sulfonique* $C^{13}H^{13}N^2O.SO^3H$, aig. jaune d'or peu sol. eau avec fluorescence bleue; HCl bouill. le désulfone. L'auteur considère cet acide comme sulfoné à l'azote. — L'iodoapoharmine et l'apoharmine se conduisent comme des bases secondaires. Les 2 carboxyles de l'ac. harmique semblent occuper la position ortho car cet acide, d'après O. Fischer, réagit sur la résorcine pour donner une comb. analogue à la fluorescéine; l'auteur pense que, comme dans l'ac. quinoléique, ces 2 carboxyles occupent les positions α et β par rapport à l'un des atomes d'azote. M. SOMMELET.

Sur la triméthyldiapoharmine, base nouvelle provenant de la réaction d'Hofmann appliquée à l'apoharmine; V. HASENFRATZ (*C. R.*, t. **154**, p. 1520; 6.1912). — L'apoharmine $C^8H^8N^2$ forme la partie azotée de la harmaline $C^{13}H^{14}N^2O$ et de la harmine $C^{13}H^{12}N^2O$ (*Bull.* (4), t. **11**, p. 828). L'auteur a appliqué à cette base la méthode de dégradation par iodométhylations successives d'Hofmann. L'apoharmine fournit avec CH^3I l'*iodhydrate de mé-*

thylapoharmine $C^8H^7N^2CH^3.HI$ d'où KOH libère la *méthylapoharmine* $C^8H^7N^2CH^3$, base donnant avec H^2O un *hydrate* « 2 *Aq.* F. 64°; cet hydrate conduit à un produit anhydre F. 183°. *Iodométhylapoharmine* $C^8H^6IN^2CH^3$ (méthylapoharmine — I en présence d'alcali, aig. alcool F. 156°; *chlorhydrate* $C^8H^6IN^2CH^3$, HCl + $2H^2O$; *chloroplatinate* — La méthylapoharmine fournit un *iodométhylate* $C^8H^7N^2.CH^3.CH^3I$, aig. résistant à KOH et transformé par Ag^2O en un *méthylhydrate:* cette comb. est détruite par la chaleur suivant l'équation : $2C^8H^7N^2CH^3.^2OH = CH^3OH + H^2O + C^{19}H^{22}N^4$. La base $C^{19}H^{22}N^4$, crist. sol. alcool, éther, F. 74°,5 est nommée par l'auteur *triméthyldiapoharmine*, elle renferme 2 CH^3 liés à N et se comporte comme une base diacide : *chloroplatinate* $C^{19}H^{22}N^4$ 2HCl, $PtCl^4$, crist. jaunes; *diiodométhylate* $C^{19}H^{22}N^4$, $2CH^3I$, aig. sol. eau, alcool. M. SOMMELET.

Action de l'oxyurée sur quelques éthers β-cétoniques; **A. MEYER** (*C. R.*, t. **154**, p. 989; 4.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 581. M. SOMMELET.

Dibromophénylisoxazolone et dérivés; **A. MEYER** (*C. R.*, t. **154**, p. 1511; 6.1912).

Action de l'émulsine sur la salicine en milieu alcoolique; **Em. BOURQUELOT** et **M. BRIDEL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 388-392; 4.1912). — Même en sol. aq., l'émulsine ne détermine pas l'hydrolyse complète de la salicine : il se produit une sorte d'équilibre. Cet état d'équilibre diffère suivant les conditions de milieu et, en présence de l'alcool, il est atteint pour des quantités d'autant plus faibles de glucoside hydrolysé que l'alcool est plus concentré. M. SOMMELET.

Action de l'émulsine sur la gentiopricrine en solution dans l'acétone et dans l'éther; **Em. BOURQUELOT** et **M. BRIDEL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 5, p. 534-539; 6.1912). — L'émulsine reste sans action quand le milieu est constitué par l'acétone ou l'éther acétique anhydre, mais son pouvoir fermentaire réapparaît par addition d'eau et s'accroît quand la proportion d'eau augmente. M. SOMMELET.

Sur une réaction synthétisante de l'émulsine; **Em. BOURQUELOT** et **M. BRIDEL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 569-573; **6.1912**).

Sur les matières chromogènes et les substances azotées contenues dans les corps gras ; G. BOUCHARD (*C. R.*, t. **154**, p. 1620 ; 6.1912). — Si, après avoir saponifié un corps gras par NaOH, on ajoute à la masse pâteuse formée un excès de base, le savon se rassemble à la surface, et si, après avoir séparé la couche aq. jaune brunâtre on l'acidule par un acide minéral, on obtient un mélange de matières chromogènes, qu'on purifie par lavages à HCl et à l'éther de pétrole. Après ce traitement, on obtient une masse en partie sol., en partie insol. éther. La partie sol., de formule approchée $C^{18}H^{28}O^{4}$, est acide aux réactifs colorés, sol. alcalis, alcool, acétone, $C^{2}H^{4}O^{2}$, elle est faiblement réductrice et donne avec $C^{6}H^{5}$-NH-NH^{2} des produits azotés ; à 100°, elle s'oxyde à l'air en perdant H. La partie insol. éther est noire et contient, suivant l'origine, de 0.5 à 3.8 0/0 de N. — L'auteur a constaté la présence de N dans tous les corps gras : les graisses animales en contiennent beaucoup plus que les huiles végétales. La teneur varie, en général, de 1 à 5/10.000. M. SOMMELET.

Notes de coprologie chimique ; L. GRIMBERT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 450-456 et 494-505; 5.1912).

A propos de la flore et de la faune microscopiques de l'eau distillée ; G. REBIÈRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 490-493 ; 5.1912).

Contribution à l'étude des matières albuminoïdes du liquide d'ascite. Considérations sur la réaction de Rivalta ; G. PATEIN et **R. WEITZ** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 521-530 et 591-598 ; 6.1912).

Contribution à l'étude des substances indialysables urinaires ; H. LABBÉ et **G. VITRY** (*C. R.*, t. **154**, p. 1189-1191 ; 4.1912).

Production directe de l'urée aux dépens des albuminoïdes, soit par oxydation, soit par hydrolyse ; R. FOSSE (*C. R.*, t. **154**, p. 1187-1189 ; 4.1912).

Action de la lumière et de l'eau oxygénée sur les matières albuminoïdes et acides amidés ; J. EFFRONT (*C. R.*, t. **154**, p. 1111-1114 ; 4.1912). — Sous l'influence photochimique des rayons solaires, les sol. de matières albuminoïdes et celles des

acides amidés subissent des transf. analogues à celles que produisent les bactéries protéolytiques et les amidases. L'action solaire se résume dans la formation de H^2O^2, qui, à la longue, désagrège complètement la mol. albuminoïde avec formation de NH^3 et de nitrate. Par l'action de H^2O^2, en milieu alcalin, sur les matières albuminoïdes et acides amidés, on aboutit à une désamidation intégrale, circonstance qui peut être mise à profit pour l'analyse quantitative de certaines matières azotées et pour les études sur les polypeptides. ARTHUS.

Action hypotensive de la guanine ; **DESGREZ** et **DORLÉANS** (*C. R.*, t. **154**, p. 1109-1111 ; 4.1912).

Retard de la consolidation d'une fracture chez un phtisique. Traitement fondé sur l'étude des troubles survenus dans les échanges ; **A. ROBIN** (*C. R.*, t. **154**, p. 1108-1109 ; 4.1912).

Sur la présence de l'arbutine dans les feuilles du Grevillea robusta (Protéacées) ; **Em. BOURQUELOT** et **Mlle A. FICHTENHOLZ** (*C. R.*, t. **154**, p. 1106-1108 ; 4.1912). — On peut retirer des feuilles de Grevillea robusta un glucoside qui est de l'arbutine sans mélange de méthylarbutine. ARTHUS.

Déplacement par l'eau des substances nutritives contenues dans les graines ; **G. ANDRÉ** (*C. R.*, t. **154**, p. 1103-1105 ; 4. 1912). — Les graines et les tubercules de pomme de terre se conduisent vis-à-vis du passage de KOH dans l'eau dans laquelle on les a immergés, de façon presque identique. Cette base n'est engagée dans ces organes que sous forme saline. L'azote, dans le cas des graines, exosmose sous des proportions beaucoup plus faibles, ce qu'on pouvait prévoir *à priori*, étant donné que chez celles-ci 0,9 environ de N se rencontrent sous forme protéique, alors que, dans les tubercules de pomme de terre, N existe principalement sous forme amidée. ARTHUS.

Action de l'émulsine sur la salicine en milieu alcoolique ; **Em. BOURQUELOT** et **M. BRIDEL** (*C. R.*, t. **154**, p. 944-946 ; 4.1912). — La salicine, comme la gentiopicrine, est hydrolysée par l'émulsine dans les liqueurs fortement alcooliques, fait qui est en désaccord avec l'opinion généralement adoptée, concernant l'action paralysante de l'alcool sur l'émulsine. Ce n'est que dans

l'alcool à 95° que l'émulsine n'agit plus sur la salicine, tout en faisant encore subir à la gentiopicrine une faible hydrolyse.

ARTHUS.

Sur le manganèse normal du sang ; G. BERTRAND et **F. MEDIGRECEANU** (*C. R.*, t. **154**, p. 941-943 ; 4.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 665.

Influence d'un excès de chlorure de sodium sur la nutrition et sur l'élimination rénale ; A. DESGREZ et **Mlle Bl. GUENDE** (*C. R.*, t. **154**, p. 939-941 ; 4.1912). — L'excès de NaCl ajouté sans excès d'eau à l'alimentation diminue la qualité et la quantité de l'élaboration azotée. Si l'excès de sel est accompagné d'un excès d'eau, l'élaboration est augmentée comme quantité, mais toujours amoindrie dans sa qualité. Dans tous les cas, un excès de NaCl diminue la qualité des processus de désassimilation. Au point de vue rénal, si le sel seul est en excès, il diminue le nombre des mol. élaborées qui s'éliminent. Ce nombre augmente au contraire sous l'influence d'un excès d'eau ajouté à l'excès de NaCl. Donc le sel en excès qui ralentit l'élaboration et l'élimination favorise les auto-intoxications.

ARTHUS.

Sur la présence de l'arsenic dans quelques aliments végétaux ; F. JADIN et **A. ASTRUC** (*C. R.*, t. **154**, p. 893-896 ; 4.1912). — Données numériques résultant d'analyses faites sur des légumes secs et frais, sur des fruits secs et frais d'usage alimentaire courant.

ARTHUS.

Comparaison de l'azote total et de l'azote nitrique dans les plantes parasites et saprophytes ; L. LUTZ (*C. R.*, t. **154**, p. 1247-1249 ; 5. 1912).

Présence de l'amygdonitrile-glucoside dans le Photinia serrulata Lindl ; H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. **154**, p. 1249-1251 ; 5.1912). — Indication des procédés adoptés pour isoler, en partant des tissus du Photinia serrulata, un glucoside qui a été identifié à l'amygdonitrile-glucoside déjà antérieurement trouvé dans le Cerasus Padus Delarb, et le Prunus serotina Ehr.

ARTHUS.

Action de l'émulsine sur la gentiopicrine en solution dans divers liquides organiques neutres ; Em. BOURQUELOT et **M. BRIDEL** (*C. R.*, t. **154**, p. 1259-1261 ; 5.1912).

Décomposition de la glycérine sous l'influence de rayons ultra-violets ; V. HENRI et A. RANC (*C. R.*, t. **154**, p. 1261-1263 ; 5.1912). — La mol. de glycérine, sous l'influence de rayons ultra-violets émis par une lampe en quartz très puissante, se dégrade très vite jusqu'à la production d'ald. formique, d'acides et d'autres produits à fonction aldéhydique. L'eau oxygénée renforce très nettement cette dégradation, et cette activation est proportionnelle à la quantité d'eau oxygénée. ARTHUS.

Influence de l'alimentation sur la teneur en potassium et en sodium d'un chien ; P. GÉRARD (*C. R.*, t. **154**, p. 1305-1307 ; 5.1912).

Mode de fixation du calcium par l'Aspergillus niger ; Mlle ROBERT (*C. R.*, t. **154**, p. 1308-1310 ; 5.1912). — Quand on ajoute un sel de Ca au milieu de culture de l'Aspergillus niger, le métal donne, avec une partie de l'ac. oxalique sécrété par la moisissure, de l'oxalate de Ca qui se fixe dans le mycélium. C'est à cette formation d'oxalate qu'est due presque intégralement l'augmentation de poids des récoltes de l'Aspergillus cultivé en présence de quantités notables de Ca. ARTHUS.

La rétine ne contient pas les principes chimiques du nerf optique ; N. A. BARBIERI (*C. R.*, t. **154**, p. 1367-1369 ; 5.1912).

Métabolisme de l'acide oxalique et des oxalates dans l'économie ; J. M. ALBAHARY (*C. R.*, t. **154**, p. 1370-1373 ; 5.1912).

Substances indialysables urinaires éliminées au cours des états diabétiques ; H. LABBÉ et G. VITRY (*C. R.*, t. **154**, p. 1373-1375 ; 5.1912). — Les urines des diabétiques graves ou légers, des acidosiques, des sujets morts dans le coma diabétique, contiennent en proportions plus élevées qu'à l'état normal, des substances indialysables, de caractère fortement acide.

ARTHUS.

Sur une action synthétisante de l'émulsine ; Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL (*C. R.*, t. **154**, p. 1375-1378 ; 5.1912).

Dosage des phosphates mono- et bimétalliques en présence de composés organiques à fonction acide. Evaluation de l'acidité urinaire totale ; L. LEMATTE (*C. R.*, t. **154**, p. 1445-1447 ;

5.1912). — Pour avoir l'acidité totale de l'urine en PO^4H^3, il faut : 1° doser la quantité de PO^4H^3 combiné à l'état monométallique ; 2° calculer les phosphates bimétalliques en retranchant du PO^4H^3 total le PO^4H^3 des phosphates monométalliques ; 3° titrer à l'aide de la phénolphtaléine les composés organiques à fonction acide.

ARTHUS.

Synthèse de l'urée par oxydation de l'ammoniac et des hydrates de carbone, de la glycérine ou de l'aldéhyde formique ; R. FOSSE (*C. R.*, t. **154**, p. 1448-1450 ; 5.1912). — La doctrine classique attribue la formation de l'urée *in vivo* à une cause diastasique, étroitement liée à la vie. L'expérience chimique établit par contre que l'urée se produit aisément et abondamment *in vitro* dans l'oxydation ammoniacale des hydrates de carbone, glucose, lévulose, saccharose, dextrine, inuline, amidon. De là découle la possibilité d'une importante relation insoupçonnée entre la glycogénèse et l'uréogénèse. L'urée se forme en outre par oxydation, en milieu ammoniacal, de la glycérine, constituant des matières grasses, et de l'ald. formique, génératrice probable des hydrates de carbone chez les végétaux d'après Baeyer et E. Fischer.

ARTHUS.

Sur la présence et la répartition du manganèse dans les organes des animaux ; G. BERTRAND et **F. MEDIGRECEANU** (*C. R.*, t. **154**, p. 1450-1452 ; 5.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **12**, p. 857).

Saccharification de l'empois d'amidon par l'eau oxygénée seule ou en présence des amylases végétales et animales ; C. GERBER (*C. R.*, t. **154**, p. 1543-1545 ; 6.1912).

Sur l'évolution de l'azote, du phosphore et du soufre au cours de la végétation de l'orge ; G. ANDRÉ (*C. R.*, t. **154**, p. 1627-1630 ; 6.1912).

Action des rayons ultra-violets sur l'amidon ; L. MASSOL (*C. R.*, t. **154**, p. 1645-1646 ; 6.1912).

Sur la réversibilité supposée de l'hydrolyse diastasique de la salicine ; G. BERTRAND et **A. COMPTON** (*C. R.*, t. **154**, p. 1646-1648 ; 6.1912). — Au moins jusqu'à la concentration de 3 0/0, la salicine est hydrolysée totalement par la diastase

des amandes, comme elle le serait par les acides étendus ; il n'y a donc pas lieu d'admettre, au cours de cette transformation, l'existence d'un équilibre dû à une réaction inverse. ARTHUS.

Recherches sur les relations de la plante avec les éléments nutritifs du sol. Loi du minimum et loi des rapports physiologiques ; P. MAZÉ (*C. R.*, t. **154**, p. 1711-1714 ; 6.1912).

La matière colorante du jaune d'œuf ou ovochromine ; N. A. BARBIERI (*C. R.*, t. **154**, p. 1726-1729 ; 6.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 786.

Sur l'ambréine ; J. RIBAN (*C. R.*, t. **154**, p. 1726-1732 ; 6. 1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 754.

De l'action synthétisante et de l'action hydrolysante de l'émulsine en milieu alcoolique ; Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL (*C. R.*, t. **154**, p. 1737-1739 ; 6.1912).

Recherches sur les indols substitués d'origine tryptophanique. Expériences avec le scatol ; Cl. GAUTIER (*C. R. Soc. biol.*, p. 597-599 ; 4.1912). — Principales réactions colorées données sous l'action de divers agents chimiques par les urines contenant du chromogène scatolique. 1° *HCl pur*. On chauffe doucement à l'ébull. un mélange à volumes égaux d'urine et d'HCl pur : après quelques instants il se produit coloration violet rouge qui ppte à la longue en violet sombre. Cette couleur se dissout abondamment dans $CHCl^3$, peu dans C^6H^6 pur ; elle ne se dissout pas dans l'éther pur anhydre, dans CS^2, dans l'éther de pétrole, dans la ligroïne légère. 2° *Isatine chlorhydrique*. On porte et on maintient quelques instants à l'ébull. un mélange à p. égales d'urine et d'isatine chlorhydrique (1 p. isatine, 1000 p. HCl pur) : il se fait une coloration violet rouge qui, par refroidissement, prend des tons brunâtres et ppte peu à peu en violet sombre. Cette matière est très sol. $CHCl^3$, un peu sol. C^6H^6, insol. éther pur anhydre, CS^2, éther de pétrole, ligroïne. Quand on emploie 10 p. urine et 4 p. isatine chlorhydrique, il se forme dans les mêmes conditions une coloration rose assez sol. $CHCl^3$. 3° *HCl et H^2O^2*. On mélange p. égales d'urine et d'HCl ; on ajoute 2 gouttes H^2O^2 à 10 0/0. Il se produit une coloration rose violacé qui s'accentue d'abord, puis s'atténue et disparaît en laissant un dépôt brun jaunâtre. Cette couleur est insol. dans les dissolvants ci-dessus indiqués, seul

$CHCl^3$ en dissout un peu. 4° *HCl et hypochlorite de Na.* Volumes égaux d'urine et d'HCl additionnés de 2 gouttes de sol. de NaOCl (2 cc. de sol. sat. pour 98 cc. H^2O). Il se forme une coloration rose un peu violacée qui s'atténue. Mêmes solub. qu'en 3. 5° *HCl et persulfate de Na.* Volumes égaux d'urine et d'HCl, additionnés de 1 goutte de sol. persulfate de Na à 10 0/0. : coloration rose violacé ; mêmes solubilités qu'en 3. 6° *HCl et nitrite de Na.* Volumes égaux d'urine et d'HCl additionnés de 1 goutte de sol. de NO^2Na à 0,5 0/0 : coloration rose rouge ; mêmes solubilités qu'en 3. 7° *HCl et $FeCl^3$.* On chauffe à l'ébull. quelques instants de l'urine additionnée de 4 gouttes HCl et de 2 gouttes $FeCl^3$ à 1 0/00 : coloration groseille, sol. $CHCl^3$ en violet rose; peu sol. éther anhydre et C^6H^6 ; insol. éther de pétrole, CS^2 et ligroïne.

ARTHUS.

Réaction générale des acides aminés sur les sucres : ses conséquences biologiques ; L. C. MAILLARD (*C. R. Soc. biol.*, p. 599-601 ; 4.1912). — En faisant agir le glycocolle, la sarcosine, l'alanine, la valine, la leucine, la tyrosine, l'ac. glutamique ; le xylose, l'arabinose, le fructose, le galactose, le glucose, le mannose, le lactose, le maltose, le saccharose sur le glycocolle, l'auteur a obtenu, plus ou moins facilement d'ailleurs, des substances azotées brunes, d'abord sol., puis insol. dans H^2O, puis dans les alcalis selon le degré de la condensation. Ces corps sont identiques aux substances très mal connues qu'on appelle mélanoïdines ou acides mélanoïdiques, matières humiques azotées, etc.

ARTHUS.

Influence de la bile sur les fermentations microbiennes (III). **Fermentation du glucose ; H. ROGER** (*C. R. Soc. biol.*, p. 603-604 ; 4.1912). — La bile entrave l'action des microbes intestinaux sur le glucose : des quantités moyennes (10 à 15 0/0) ont plus d'influence que des doses fortes (40 0/0) ; des quantités minimes (0,47 0/0) sont déjà très efficaces. ARTHUS.

Influence des extraits et des sels biliaires sur les fermentations microbiennes ; H. ROGER (*C. R. Soc. biol.*, p. 656-657 ; 4.1912).

Sidérose viscérale d'origine hémolytique ; J. CHALIER, L. NOVÉ-JONERAND et **BOULUD** (*C. R. Soc. biol.*, p. 753-754 ; 5.1912).

Sur la teneur du sang et du sérum de l'enfant à terme ou près du terme, en chlorures; **SAUVAGE** et **CLOGNE** (*C. R. Soc. biol.*, p. 757-758 ; 5.1912). — La teneur en chlorures du sang et du sérum de l'enfant à terme est assez fixe : on trouve de 5gr,11 à 5gr,77 (moyenne 5gr,47) de chlorure dans 100 cc. sérum, et on en trouve de 4gr,03 à 4gr,45 (moyenne 4gr,28) dans le sang total.

ARTHUS.

Influence de la bile sur les fermentations coli-bacillaires ; **Thérèse BOUDEILLE** (*C. R. Soc. biol.*, p. 783-785 ; 5.1912). — La bile et les sels biliaires entravent l'action du coli-bacille sur le glucose. Les doses moyennes de bile sont les plus efficaces.

ARTHUS.

Action des acides sur les substances protéiques; **D. CALUGARÉANU** (*C. R. Soc. biol.*, p. 835-837 ; 6.1912).

Sur la quantité d'urée contenue dans le sérum et dans le sang total de l'enfant à terme ou près du terme ; **SAUVAGE** et **CLOGNE** (*C. R. Soc. biol.*, p. 850-851 ; 6.1912). — La quantité d'urée a varié entre 0gr,25 et 0gr,45 (moyenne 0gr,32) dans le sérum ; entre 0gr,26 et 0gr,31 (moyenne 0gr,27) dans le sang total pour 1 litre.

ARTHUS.

Morcellement des différents lipoïdes constitutifs des organes. Technique générale ; **H. ISCOVESCO** (*C. R. Soc. biol.*, p. 858-860 ; 6.1912).

Action de l'eau oxygénée sur la caséification du lait par les ferments protéolytiques végétaux et animaux; **C. GERBER** (*C. R. Soc. biol.*, p. 881-884 ; 6.1912).

Contribution à l'étude des urates ; **ŒCHSNER DE CONINCK** (*C. R. Soc. biol.*, p. 888-889 ; 6.1912).

Les protéocholestérides du sérum et leur dédoublement en vue de l'extraction totale de la cholestérine ; **A. GRIGAUT** (*C. R. Soc. biol.*, p. 912-914 ; 6.1912). — La cholestérine paraît exister dans le sérum sous forme de comb. complexe avec les matières albuminoïdes : sous forme de protéocholestérides ; on ne dissout, en effet, que très difficilement par l'éther la cholestérine du sérum ; *tandis qu'on* la dissout bien après avoir traité le sérum

par la pepsine, par les ac. ou par les alcalis, par l'alcool ou l'acétone, tous agents qui détruisent ces complexes. L'hydrolyse par les alcalis ou par l'alcool permet la dissolution totale de la cholestérine par l'éther. Quand on se propose de doser en poids la cholestérine, il convient d'assurer le dédoublement par une digestion aqueuse de 1 h. à 110° en milieu fortement sodé (10 à 20 0/0). Quand on se propose de doser colorimétriquement la cholestérine, on provoque le dédoublement par simple addition d'alcool (le mélange doit contenir au moins 40 à 46 0/0 d'alcool). ARTHUS.

Le dosage de la cholestérine du sérum (**à propos de la note de M. Grigaut**); **H. ISCOVESCO** (*C. R. Soc. biol.*, p. 1021-1023; 6.1912).

Sur le dosage de la cholestérine (**Réponse à MM. Gérard et Iscovesco**) ; **A. GRIGAUT** (*C. R. Soc. biol.*, p. 1046-1047 ; 6.1912).

Dosage de l'acide phosphorique en présence d'acide silicique colloïdal ; **P. MÉLIKOFF** et **M. BECAIA** (*C. R.*, t. **154**. p. 775 ; 3.1912). — Les auteurs ont décrit précédemment (*Bull.* (4), t. **11**, p. 624) une méthode de séparation des phosphomolybdates d'avec les silicomolybdates ; elle peut être employée pour le dosage de PO^4H^3 en présence de SiO^2 colloïdal.

M. SOMMELET.

Recherche de très faibles quantités de matière par voie électrométrique directe; **A. GRUMBACH** (*C. R.*, t. **154**, p. 645; 3.1912. — Quand on verse quelques gouttes d'une sol. de $Cr^2O^7K^2$ dans un vase contenant une sol. sulfurique, communiquant avec un 2e vase contenant la même sol. acide, 2 électrodes de Pt plongeant respectivement dans chacun d'eux et reliées aux bornes d'un électromètre capillaire permettent de mesurer une force électromotrice qui peut servir à indiquer la présence de faibles quantités de CrO^3. M. SOMMELET.

Nouveau calorimètre thermo-électrique à combustion ; **Ch. FÉRY** (*C. R.*, t. **154**, p. 691 ; 3.1912).

Sur des dispositifs pratiques pour la détermination des corps solubles de faible volume ; **J. ESCARD** (*C. R.*, t. **154**, p. 693; 3.1912).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 139. — Sur quelques constantes thermiques du camphre ; par M. JOUNIAUX.

(25.10.1912)

Dans une note précédente (1), j'ai montré que, pratiquement, la constante cryoscopique du camphre était égale à 500. En réalité, cette valeur est un peu trop élevée : on peut remarquer en effet que les poids moléculaires, calculés en employant cette constante, sont toujours légèrement supérieurs à la valeur théorique, obtenue d'après la formule du corps ; je ne l'ai d'ailleurs admise que dans le but de simplifier le calcul des poids moléculaires. Si, à l'aide des résultats obtenus, avec tous les corps expérimentés précédemment, on calcule la constante cryoscopique du camphre, on trouve des nombres dont la moyenne est 495, valeur moins commode au point de vue des applications, mais plus exacte.

De la valeur de cette constante, on peut déduire la *chaleur latente de fusion* du camphre. Van't Hoff a démontré que la constante cryoscopique K_1 d'un corps, sa température absolue de fusion T_1 et sa chaleur latente de fusion L_1, sont liées par la relation :

$$K_1 = \frac{0{,}02\,T_1^2}{L_1}$$

Pour le camphre, $T_1 = 451^\circ{,}6$; on a donc :

$$L_1 = \frac{0{,}02 \times 451{,}6 \times 451{,}6}{495} = 8^{Cal}{,}24$$

J'ai trouvé une vérification expérimentale de ce résultat, déduit de mes expériences, de la manière suivante :

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 11, p. 722 ; 1912.

la formule de Clapeyron :

$$L_1 = \frac{T_1}{E}(u' - u)\frac{dp}{dT_1}$$

permet de calculer la chaleur latente de fusion d'un corps, si on connaît les quantités qui entrent dans le 2e membre. Dans le cas particulier du camphe, $u = \frac{1}{0.986}$. D'après les déterminations de M. Kuhara (1), $u' = \frac{1}{0.811}$. Reste à calculer $\frac{dp}{dT_1}$.

MM. Ramsay et Young (2) ont déterminé les tensions de vapeur du camphre à des températures comprises entre 20° et 184°,5 centigrades. Leurs expériences ont été reprises d'une part par M. Allen (3) entre les températures de 15°,6 et 78°2 ; d'autre part par M. Vanstone (4) qui n'a pas dépassé 157°. Si on ajoute que, d'après Förster (5), le camphre bout à 209°,1 sous la pression de 759 mm., on voit que la courbe des tensions de vapeur du camphre en fonction de la température est connue dans toute son étendue.

La méthode qui consisterait à calculer $\frac{dp}{dt}$ en appliquant la formule :

$$\frac{dp}{dt} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{f' - f}{t' - t}$$

n'est malheureusement pas ici applicable parce que les tensions de vapeur du camphre n'ont pas été déterminées avec une précision suffisante dans le voisinage du point de fusion. Ainsi, les déterminations de MM. Ramsay et Young s'alignent très sensiblement sur une droite entre 154° et 184°,5, les savants anglais affirment même qu'il « est prouvé que, dans le cas du camphre, les pressions correspondantes aux températures de volatilisation coïncident avec les tensions de vapeur du camphre solide à ces températures ». Cependant, même à l'époque où leur mémoire a été écrit, il était à prévoir que la courbe devait présenter un point anguleux à 178°,6. J'ai dû employer un autre mode de calcul.

D'après A. Dupré, la relation entre la tension de vapeur et la température peut s'exprimer par la formule :

$$(1) \qquad \operatorname{Log} p = \frac{m}{T} + n \operatorname{Log} T + z$$

(1) *Amer. Chem. J.*, t. **11**, p. 244 ; 1889.
(2) *Phil. Trans.*, vol. 175, p. 45 ; 1884.
(3) *Chem. Soc.*, t. **77**, p. 413 ; 1900.
(4) *Chem. Soc.*, t. **97**, p. 429 ; 1910.
(5) *D. ch. G.*, t. **23**, p. 2981.

formule dans laquelle les symboles Log représentent des logarithmes népériens; p étant la tension de vapeur du composé étudié à la température absolue T; m, n et z étant des constantes. Trois observations de tensions de vapeur, choisies à des températures convenablement espacées, permettent de déterminer les valeurs des trois constantes m, n et z. C'est ainsi que les résultats expérimentaux suivants :

$t_1 = 130°,4$	$p_1 = 72^{mm},84$	(Vanstone)
$t_2 = 156°$	$p_2 = 185^{mm},4$	(Vanstone)
$t_3 = 175°$	$p_3 = 354^{mm}$	(Ramsay et Young)

donnent pour m, n et z les valeurs :

$$m = -2108,72$$
$$n = +10,1142$$
$$z = -51,1692$$

Les trois constantes de Dupré étant numériquement connues, il est aisé de calculer, en particulier, la tension de vapeur du camphre au point de fusion de ce corps ; si dans l'équation (1) on remplace T par la valeur 451°,6, on trouve :

$$\text{Log}\, p = 5,98821$$

D'où :

$$p = 398^{mm},7$$

Cette pression, exprimée en kilogrammes et en mètres carrés, est :

$$398,7 \times 13,5956$$

La différentiation de l'équation (1) donne :

$$\frac{dp}{dT} = (nT - m)\frac{p}{T^2}$$

Portons cette valeur dans l'équation de Clapeyron, il vient :

$$L_1 = \frac{p(n' - n)(nT_1 - m)}{ET_1}$$

Toutes les quantités qui entrent dans le second membre de cette équation sont connues. On en déduit, tout calcul fait :

$$L_1 = 8^{Cal},23$$

La concordance entre les valeurs obtenues pour la chaleur latente de fusion du camphre est aussi parfaite que possible, sur-

tout si l'on songe qu'elles proviennent de données numériques obtenues par plusieurs expérimentateurs sur des échantillons différents d'un même corps.

La chaleur latente de fusion du camphre étant connue, il est aisé de calculer la *chaleur latente de vaporisation* de ce corps.

M. de Forcrand (1), généralisant la formule de Trouton, a montré que si on désigne par L la chaleur de vaporisation d'une molécule liquide, par S la chaleur de fusion de cette molécule solide, par T_2 la température d'ébullition normale, comptée à partir du zéro absolu, on a :

$$\frac{L+S}{T_2} = C^{te}$$

La constante de M. de Forcrand est égale à 32,1. Le poids moléculaire du camphre est 152 ; sa chaleur latente de fusion est $8^{cal},235$; si on désigne par L_2 sa chaleur latente de vaporisation, on a :

$$\frac{152 \times 8,235 + 152\,L_2}{273+209} = 32,1$$

D'où :

$$L_2 = 93^{Cal},47$$

Il faut observer que la formule de M. de Forcrand donne la valeur de la chaleur latente de vaporisation d'un corps au point de fusion de ce corps. L'erreur commise est négligeable car L_1 est toujours assez faible par rapport à L_2, on peut donc se servir de la chaleur latente de vaporisation, déterminée directement au point de fusion, d'autant plus que, dans le cas particulier du camphre, le point d'ébullition (482° abs.) est peu différent de son point de fusion (451°,6) dans l'échelle des températures absolues.

Ici encore, j'ai trouvé confirmation du résultat précédent dans deux ordres de considérations différents.

En premier lieu, L_2 peut être calculé à l'aide de la courbe des tensions de vapeur du camphre liquide en fonction de la température. Le mode de calcul étant parallèle à celui que j'ai développé à propos de la chaleur latente de fusion, je ne ferai que l'indiquer brièvement.

Si, dans la formule de Clausius :

$$L_2 = \frac{T}{E}(u'' - u')\frac{dp}{dT}$$

(1) *C. R.*, t. **132**, p. 879; 1901.

on remplace $\frac{dp}{dT}$ par la valeur $\frac{p}{T^2}(n(T-a))$, obtenue par différentiation de l'équation de Dupré, on a

$$(2) \qquad [illegible] = \frac{[illegible]}{[illegible]}$$

Au point de fusion du [illegible], la tension de vapeur [illegible] en kilogrammes [illegible] mètres carrés est

$$[illegible]$$

D'après la loi d'Avogadro, une molécule-kilogramme [illegible] a l'état de vapeur occupe un volume de

$$\frac{[illegible]}{[illegible]} = [illegible]$$

Donc

$$[illegible] = \frac{[illegible]}{[illegible]}$$

Nous avons vu que

$$[illegible] = \frac{[illegible]}{[illegible]}$$

Les valeurs suivantes de la densité de vapeur du camphre liquide :

$= 17[illegible]$	[illegible]	
$= 18[illegible]$	[illegible]	[illegible]
$= 20[illegible]$	[illegible]	[illegible]

donnent pour les constantes de Dupré

$$[illegible] = [illegible]$$
$$[illegible] = [illegible]$$

Le 2e membre de l'équation (2) est numériquement connu. Le calcul donne pour $T = [illegible]$

$$[illegible]$$

nombre presque identique à celui que j'ai trouvé précédemment.

Un ordre de considérations bien différent m'a conduit à la même conclusion.

D'après la loi d'Avogadro, la densité de vapeur théorique du camphre est égale à

$$\frac{[illegible] \quad 0{,}0[illegible]}{2{,}01[illegible]} = [illegible]$$

a densité réelle de la vapeur saturée de camphre d' p
rt à l'air. Si, dans la formule de Clausius, on remplace $\frac{d'}{d}$
par sa valeur obtenue par différentiation de l'équation de Dupr
on a, en négligeant u' devant u'' :

$$L_2 = \frac{pu''(nT - m)}{ET} \tag{2}$$

L'application des lois de Mariotte et de Gay-Lussac donne :

$$u'' = \frac{760 \times 13{,}5956 \times T}{d' \times 1{,}293 \times 273 \times p}$$

I ette valeur de u'' en (2), il vient :

$$L_2 = \frac{760 \times 13{,}5956\,(nT - m)}{d' \times 1{,}293 \times 273 \times E}$$

ou :

$$d' = \frac{760 \times 13{,}5956\,(nT - m)}{L_2 \times 1{,}293 \times 273 \times E}$$

A la température d'ébullition du camphre, on a :

$$nT - m = 157{,}762 \times 482 - 68981{,}7 = 7059{,}6$$

D'autre part, nous avons trouvé :

$$L_2 = 93^{Cal},4$$

On sait d'ailleurs que :

$$E = 426\ \text{Kgr} - m$$

Donc :

$$d' = \frac{760 \times 13{,}5956 \times 7059{,}6}{93{,}4 \times 1{,}293 \times 273 \times 426} = 5{,}193$$

On en conclut :

$$\frac{d'}{d} = 0{,}99$$

c'est-à-dire pratiquement :

$$d = d'$$

En adoptant pour L_2 la valeur que j'ai trouvée, on arrive donc cette conclusion que la densité de vapeur du camphre est norma

Or, M. Vanstone (1), en déterminant les tensions de vapeur camphre par la méthode du tube barométrique et par la métho

(1) *Chem. Soc.*, t. 97, p. 4; 1910.

du courant d'air, est arrivé à la conclusion suivante que je cite textuellement : « L'accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes conduit à la conclusion que la densité de vapeur du camphre, aux températures employées, est normale ».

La vapeur du camphre naturel n'est donc pas partiellement dissociée (?) comme l'indique le Dictionnaire de Wurtz, 2e *Supplément*, p. 895, ce qui, d'ailleurs est en contradiction avec la référence citée.

Enfin, de la chaleur latente de vaporisation du camphre, nous pouvons en déduire la *constante ébullioscopique* K_2 de ce corps.

La formule de Van't Hoff :

$$K_2 = \frac{0{,}02\,T_2^2}{L_2}$$

donne dans le cas du camphre :

$$K_2 = \frac{0{,}02 \times 482 \times 482}{93{,}4} = 49{,}7$$

J'ai trouvé une vérification expérimentale de ce résultat de la manière suivante : Raoult a démontré que, en dissolutions étendues, la constante ébullioscopique K_2 est donnée par la formule :

$$K_2 = \frac{f - f'}{P} \cdot \frac{M}{\frac{dt'}{dt}}$$

dans laquelle :

f est la tension de vapeur d'un dissolvant volatil pur, en millimètres de mercure ;

f' est la tension de vapeur du même dissolvant, lorsqu'il renferme une substance fixe en dissolution ;

P poids de substance fixe dissous dans 100 gr. de dissolvant ;

M poids moléculaire chimique de la substance dissoute.

M. Vanstone a déterminé en fonction de la température :

1° Les tensions de vapeur du camphre pur ;

2° Les tensions de vapeur du bornéol pur ;

3° Les tensions de vapeur des solutions solides de camphre et de bornéol.

Considérons la dissolution la plus étendue de celles qu'à étudiées M. Vanstone en dissolvant 10 molécules de bornéol dans 100 molécules du mélange. On a, le poids moléculaire M du bornéol étant 154 :

$$P = \frac{154 \times 10 \times 100}{152 \times 90}$$

A la ...pérature de 110°,9, la tension de vapeur du camp est 33 mm. ;

A la température de 109°, la tension de vapeur du camp est 30mm,39.

Donc :

$$\frac{df}{dt} = \frac{33 - 30,39}{110,9 - 109} = \frac{2,61}{1,9}$$

Par interpolation, on déduit que la tension de vapeur camphre à 110° est :

$$30,39 + \frac{2,61}{1,9} = 31^{mm},76$$

Calculons $f - f'$.

A 110°, la tension de vapeur du bornéol est de 15 mm.

A 110°, la tension de vapeur d'un mélange de camphre e bornéol, contenant 10 molécules de bornéol 0/0, est 30mm,35.

Les résultats expérimentaux du savant anglais montrent « les tensions de vapeur des solutions solides sont des fonc linéaires de la concentration moléculaire et peuvent se cal d'après l'équation :

$$P_S = \frac{nP_B + (100 - n)P_C}{100}$$

dans laquelle n est le nombre de molécules de bornéol pour 1 mélange, P_S la tension de vapeur de la solution solide, P_C et I pressions partielles du camphre et du bornéol ». De cette équa on tire :

$$n = \frac{100(P_S - P_C)}{P_B - P_C}$$

A 110°, on a donc :

$$n = \frac{100(30,35 - 31,76)}{15 - 31,76} = 8,4$$

La vapeur d'une solution solide de 10 molécules de bo dans 100 molécules du mélange contient donc à 110° : 8mol, de bornéol.

D'après la loi de Konowalow, si on désigne par :

F, la tension de vapeur du solvant seul ;

F', la tension de vapeur du mélange ;

m, le nombre de molécules du corps dissous qui se trou dans la solution solide ;

N, le nombre de molécules du solvant qui se trouvent da lution solide ;

m', le nombre de molécules du corps dissous qui se trouvent dans la vapeur ;

N', le nombre de molécules du solvant qui se trouvent dans la vapeur.

On a :

$$\frac{n}{N-n} - \frac{m}{N-m} = \frac{F-F}{F}$$

Dans le cas particulier qui nous occupe :

$$F - F = \frac{f(n-m)}{100} = \frac{31.76(10-8.4)}{100}$$

Toutes les quantités qui figurent dans le 2e membre de l'équation de Raoult sont connues. On en déduit :

$$K_2 = 50.2$$

La formule de Van't Hoff nous a donné $K_2 = 49.7$. Il y a encore un accord très satisfaisant entre les valeurs trouvées pour la constante ébullioscopique du camphre par des méthodes différentes.

La concordance, imposée par les lois de la thermodynamique, des résultats obtenus, montre la précision des déterminations expérimentales que j'ai utilisées dans le cours de cette étude. A vrai dire, j'ai laissé systématiquement de côté quelques-uns des chiffres de MM. Ramsay et Young qui n'étaient pas en harmonie avec les conclusions d'autres expérimentateurs. Pour l'ensemble des résultats de M. Vanstone et, j'ose le croire, pour mes déterminations, la régularité des calculs en constitue une vérification *a posteriori*.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 140. — Sur les conductibilités électriques relatives et l'ionisation des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, entre 18° et 81° ; par M. J.-A. MULLER.

23.10.1912

Mes recherches sur la catalyse de la décomposition de l'acide dithionique (1) m'ont amené à déterminer les résistances électriques de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique à différentes concentrations et à des températures voisines de 18°, 51° et 81°.

Ces déterminations ont été faites en suivant la méthode de

(1) Ce *Recueil*, 4e Série, t. 9, p. 185; 1911.

Kohlrausch en opérant toujours avec le même dispositif et en se servant du même vase à résistance, avec électrodes en platine platiné, sauf pour quelques solutions très étendues où l'on a dû employer un vase à section plus large. Dans ce dernier cas, les résistances ont été ramenées à ce qu'elles auraient été avec le vase étroit, grâce à une détermination précise du rapport des résistances d'une même solution, dans les deux vases, dans les conditions des expériences.

Les vases à résistance étaient chauffés au thermostat, à des températures très voisines de 18°, 51° et 81°. Chaque résistance a, du reste, été l'objet de plusieurs séries de déterminations, après étude du fil du pont de Wheatstone de l'appareil de mesure.

Les concentrations des solutions à la température de 18° étant exactement connues, on a, pour connaître les concentrations correspondant aux températures de 51° et de 81°, déterminé, au dilatomètre, les coefficients de dilatation moyens de ces solutions, entre 18° et 51° et entre 18° et 81°.

En ramenant, d'après l'ensemble des déterminations faites, les résistances trouvées, exprimées en ohms, à ce qu'elles seraient à 18°, 51° et 81° exactement et en prenant la moyenne des nombres obtenus pour chaque série de déterminations, on a trouvé les résultatats consignés sur le tableau suivant, où C désigne la concentration moléculaire (mol. gr. HCl par litre), r la résistance, c la conductibilité spécifique relative, prise égale à $\frac{10000}{r}$, $v = \frac{1}{C}$ le volume moléculaire et $\mu_v = cv$ la conductibilité moléculaire.

18°.

C....	1,000	1,691	2,533	3,402	5,103	6,791
r.....	96,313	63,903	49,044	42,236	37,724	38,035
c.....	103,83	156,49	203,90	236,76	265,08	262,92
v.....	1,000	0,5914	0,3948	0,2939	0,1960	0,1472
μ_v....	103,83	92,541	80,496	69,595	51,945	38,698

51°.

C....	0,9883	1,671	2,502	3,359	5,033	6,693
r.....	64,503	42,599	32,628	28,001	25,020	25,171
c.....	155,03	234,74	306,48	357,09	399,69	397,23
v.....	1,0118	0,5984	0,3997	0,2977	0,1987	0,1494
μ_v....	156,86	140,48	122,49	106,31	79,410	59,351

81°.

C....	0,9798	1,645	2,465	3,311	4,962	6,598
r.....	51,622	33,971	25,717	21,991	19,404	19,327
c.....	193,72	294,36	388,83	454,73	515,36	517,41
v.....	1,0280	0,6079	0,4057	0,3020	0,2015	0,1516
μ_v....	199,13	178,94	157,74	137,34	103,86	78,42

Si l'on trace, d'après ces données, les trois courbes qui expriment la conductibilité relative c, à 18°, 51° et 81°, en fonction de la concentration de l'acide à 18°, on constate que les différentes valeurs de c passent par un maximum, respectivement pour $C_{18} = 5,77$, à 18°, $C_{18} = 5,88$, à 51° et $C_{18} = 5,98$, à 81°. On peut donc dire que l'acide dont la concentration moléculaire est égale à 5,9 environ, acide qui correspond à une solution contenant 19,6 p. 100 de gaz acide chlorhydrique, est celui dont la conductibilité spécifique est maxima entre 18° et 81°. Pour cette solution, la conductibilité augmente à très peu près proportionnellement à la température, entre ces limites.

Afin de déduire, des données précédentes, les coefficients d'ionisation des solutions d'acide chlorhydrique, il faut déterminer la valeur de la conductibilité moléculaire limite μ_∞, pour une solution infiniment diluée, respectivement à 18°, 51° et 81°. A cet effet, on a déterminé les valeurs des conductibilités moléculaires relatives de solutions déci-, centi- et millimoléculaires à 18° et l'on a fait des déterminations analogues à 51° et à 81°.

Comme, pour les solutions étendues, la courbe :

$$\mu_v = F(v)$$

qui exprime, à température constante, la conductibilité moléculaire en fonction du volume moléculaire, finit, pour une dilution assez grande, μ_v augmentant continûment avec v, par se confondre avec un arc d'hyperbole ayant pour équation :

$$(\mu_\infty - \mu_v)(v + a) = b$$

a et b étant des quantités constantes (1), il suffit, pour déterminer

(1) En général, l'équation de l'hyperbole dont il s'agit est la suivante :

$$(\mu_\infty - \mu'_v)(v + a) = b,$$

d'ou l'on tire : $$\mu'_v = \mu_\infty - \frac{b}{v + a}.$$

Or, au fur et à mesure que v augmente, on voit que μ'_v et μ_v tendent vers la même limite μ_∞, c'est-à-dire que μ'_v finit par se confondre avec μ_v.

la conductibilité limite μ_∞, de connaître trois points de cet arc, dont les coordonnées sont v_1 et μ_{v_1}, v_2 et μ_{v_2}, v_3 et μ_{v_3}, ce qui permet de calculer μ_∞ au moyen de la formule suivante :

$$\mu_\infty = \mu_{v_1} + \frac{(\mu_{v_2} - \mu_{v_1})(\mu_{v_3} - \mu_{v_1})(v_3 - v_2)}{(\mu_{v_2} - \mu_{v_1})(v_3 - v_1) - (\mu_{v_3} - \mu_{v_1})(v_2 - v_1)}$$

Les déterminations ont donné les résultats que voici :

	18°.	51°.	81°.
v_1	10	10,108	1,028
v_2	100	101,07	102,85
v_3	1000	1010,72	1028,5
μ_{v_1}	122,49	186,49	199,13
μ_{v_2}	128,18	196,64	248,13
μ_{v_3}	129,02	199,46	252,15

Comme on le voit, la conductibilité moléculaire de l'acide chlorhydrique est déjà voisine de sa limite pour la concentration déci-moléculaire et la formule précédente donne, pour les conductibilités limites, 129,12 à 18°, 199,83 à 51° et 252,63 à 81°.

En admettant alors que, pour une même température, on puisse appliquer la relation connue :

$$\delta = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

aux différentes solutions expérimentées, les coefficients d'ionisation δ de ces solutions sont les suivants :

18°.

C	1,000	1,691	2,533	3,402	5,103	6,794
δ	0,8041	0,7167	0,6234	0,5390	0,4023	0,2997

51°.

C	0,9883	1,671	2,502	3,359	5,033	6,693
δ	0,7859	0,7030	0,6130	0,5320	0,3974	0,2970

81°.

C	0,9728	1,645	2,465	3,311	4,962	6,598
δ	0,7882	0,7083	0,6244	0,5436	0,4111	0,3104

L'inspection de ce tableau montre que l'ionisation de l'acide chlorhydrique dans ses solutions aqueuses diminue assez rapidement quand la concentration de l'acide augmente, mais que, par

contre, cette ionisation, pour une même concentration, varie peu avec la température.

Avec les solutions très étendues, la variation de l'ionisation avec la dilution tend nécessairement à s'annuler, au fur et à mesure que cette dernière augmente et, comme pour les solutions plus concentrées, l'influence de la température reste ici peu sensible, ainsi qu'on le voit sur le tableau suivant, dont les nombres sont déduits de ceux ayant servi à calculer μ_∞.

18°.

C.....	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
δ.....	0,9486	0,9927	0,9992

51°.

C.....	$0,9893.10^{-1}$	$0,9894.10^{-2}$	$0,9894.10^{-3}$
δ.....	0,9333	0,9840	0,9982

81°.

C.....	»	$0,9723.10^{-2}$	$0,9723.10^{-3}$
δ.....	»	0,9822	0,9981

En solution étendue, l'état d'équilibre de l'acide chlorhydrique avec ses ions est exprimé par la relation :

$$\frac{C\delta^2}{1-\delta} = K$$

K étant une quantité constante, au moins à température constante.

Or, si l'on calcule les valeurs de K pour les différentes concentrations expérimentales, on trouve que cette quantité conserve sensiblement une même valeur, entre 18° et 81°, pour une même concentration, mais que cette valeur change avec C, sauf pour les concentrations inférieures à $C = 0,1$, où elle devient à peu près indépendante de la concentration et de la température, au moins pour les expériences faites à 51° et à 81°.

Il en résulte qu'en solution étendue, au moins, l'ionisation de l'acide chlorhydrique dissous se produit sensiblement sans effet thermique, puisque la variation de la constante d'équilibre avec la température est alors à peu près nulle et que cette variation est, comme on le sait, exprimée, à la température absolue T, par la formule :

$$\frac{d \log_e K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

q représente ici la chaleur de combinaison, évaluée en cal.-gr. par mol.-gr. d'acide, des ions chlore et hydrogène dissous, dans les conditions des expériences, au moment de l'équilibre.

N° 141. — Sur la saturation par l'iode des liaisons éthyléniques de l'acide oléique et la grandeur moléculaire de l'iode dissous ; par M. J.-A. MULLER.

(23.10.1912)

La détermination de la grandeur moléculaire de l'iode dissous, soit en solutions violettes, soit en solutions brunes, a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux. La plupart des auteurs, qui se sont occupés de cette question, ont trouvé pour cette grandeur des nombres répondant sensiblement à un groupement biatomique; cependant des grandeurs voisines de I, I^3 et même I^4 ont également été signalées.

En mesurant la vitesse de réaction de l'iode sur l'acide dithionique dissous (1), j'avais d'abord songé à déterminer la grandeur moléculaire du groupement iodé qui intervient dans la réaction ; mais on a vu que cette dernière se passe en réalité en deux phases, comprenant la décomposition de l'acide dithionique et l'action subséquente de l'iode sur l'acide sulfureux provenant de cette décomposition, cette dernière réaction se produisant dans un laps de temps incomparablement plus petit que la première, dont la vitesse seule était ainsi mesurée dans les expériences faites.

Comme mode de détermination du même genre de la grandeur du groupement iodé dont il s'agit, on peut encore utiliser la recherche du coefficient de réaction, à des dilutions différentes, correspondant à l'état d'équilibre d'une réaction réversible dans laquelle intervient ce métalloïde.

J'ai employé ce dernier mode de détermination, en cherchant les coefficients limites de réaction, à deux dilutions différentes et à une même température, dans l'action de l'iode sur l'acide oléique, en prenant comme dissolvant le tétrachlorure de carbone ou l'acétate d'éthyle, la couleur de la solution iodée étant, comme on le sait, violette avec le premier de ces dissolvants et brune avec le second. Enfin j'ai complété ces déterminations par une étude des vitesses de réaction.

Soit n le nombre d'atomes d'iode contenus dans le groupement

(1) Ce *recueil*, 4e série, t. 9, p. 183 ; 1911.

iodé dans les conditions des expériences. L'équation de la réaction stricte sera, en admettant que l'acide oléique et son iodure, c'est-à-dire l'acide diiodostéarique, dissous soient à l'état de molécules simples, la suivante :

$$I^2 + \frac{n}{2} C^{18}H^{34}O^2 \rightleftarrows \frac{n}{2} C^{18}H^{34}I^2O^2$$

si n est un nombre pair, et :

$$2I^2 + nC^{18}H^{34}O^2 \rightleftarrows nC^{18}H^{34}I^2O^2$$

si n est un nombre impair.

En désignant par n_1 le nombre total de molécules du premier membre de l'une ou de l'autre de ces équations et par n_2 le nombre de molécules d'acide diiodostéarique formé, il est facile de voir qu'on a, si n est un nombre pair :

$$n_1 = \frac{n+2}{2}, \qquad n_2 = \frac{n}{2}$$

et, si n est un nombre impair :

$$n_1 = n + 2, \qquad n_2 = n$$

Soient maintenant, l'équilibre étant établi, r et r' les coefficients de réaction correspondant aux dilutions V et V'. On devra avoir, en solutions assez étendues, la relation suivante :

$$n_2 \log \frac{r}{V} - n_1 \log \frac{1-r}{V} = n_2 \log \frac{r'}{V'} - n_1 \log \frac{1-r'}{V'}$$

En substituant, dans cette équation, à n_1 et à n_2 leurs valeurs en fonction de n indiquées plus haut, on trouve l'expression suivante :

$$n = 2 \frac{\log \frac{V'}{V} - \log \frac{1-r'}{1-r}}{\log \frac{r}{r'} - \log \frac{1-r'}{1-r}}$$

J'ai fait une série de déterminations de coefficients de réaction en employant des solutions équivalentes d'iode et d'acide oléique, c'est-à-dire des solutions déci-normales d'iode et demi-décimoléculaires d'acide oléique et les mêmes solutions étendues de deux volumes de leurs dissolvants respectifs. Les mélanges étaient abandonnés, à température constante et à l'obscurité, dans une atmosphère d'anhydride carbonique.

En titrant, à l'aide d'une liqueur déci-normale d'hyposulfite,

l'iode non combiné au bout d'un temps déterminé, t heures, on en déduisait le coefficient de réaction x, c'est-à-dire le rapport de la masse de l'iode combiné à la masse totale de l'iode du système, au bout de ce temps.

Voici les différents résultats trouvés, à la température de 14°,5, à $\pm$ 0°,5 près :

Tétrachlorure de carbone.				Acétate d'éthyle.			
Syst. concentré.		Syst. dilué.		Syst. concentré.		Syst. dilué.	
t.	x.	t.	x.	t.	x.	t.	x.
h		h		h		h	
8,8	0,119	24,0	0,081	93,9	0,184	87,2	0,079
173,0	0,382	48,8	0,127	101,0	0,201	101,3	0,091
381,9	0,379	118,8	0,180	544,0	0,295	567,7	0,134
551,0	0,379	172,2	0,202				
		551,0	0,208				

Bien que l'état d'équilibre de tous les systèmes essayés ne soit pas encore atteint au bout de 550 à 600 heures, surtout en ce qui concerne le système dilué relatif à l'acétate d'éthyle, les coefficients de réaction obtenus au bout de ces temps sont cependant assez peu éloignés des coefficients limites pour permettre de les confondre sensiblement avec ces derniers.

En remarquant alors que dans les expériences précédentes on a $V' = 3V$, l'expression de n, trouvée plus haut, donne $n = 2,03$ avec le tétrachlorure de carbone comme dissolvant et $n = 1,80$, avec l'acétate d'éthyle.

Il résulte donc des déterminations précédentes que, dans les dissolvants utilisés, les molécules d'iode, combinées ou non à des molécules du dissolvant, sont, à la température ordinaire, composées de deux atomes d'iode.

Dans ce cas, la combinaison de l'iode à l'acide oléique est une réaction bimoléculaire dont la vitesse, pour les proportions strictes, est exprimée par l'équation suivante, K' étant la constante de vitesse et K la constante d'équilibre :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K'V}{2}\left[K\left(\frac{1-x}{V}\right)^2 - \frac{x}{V}\right]$$

L'intégration de cette équation donne une expression de la forme :

$$\log \frac{a-x}{b-x} = et + \delta$$

Dans cette expression, a et b sont les racines d'une éq. du second

degré qu'on obtient en faisant K = 1, pour V = 1 ou V = 3, avec le tétrachlorure de carbone et K = 0,6, avec l'acétate d'éthyle ; δ se détermine en remarquant qu'on a $x = o$ pour $t = o$ et enfin c se déduit de l'une des expériences faites relativement à chaque système. On trouve ainsi :

	a.	*b.*	*c.*	*δ.*
Tétrachlorure de carbone, V = 1.	2,618	0,382	0,01613	0,83591
— V = 3.	4,791	0,209	0,00809	1,36028
Acétate d'éthyle, V = 1	3,370	0,297	0,00421	1,05487
— V = 3	6,854	0,146	0,00413	1,67159

On en déduit les résultats suivants :

	t.	*x.* Trouvé.	*x.* Calculé.
	h		
Tétrachlorure de carbone, V = 1...	8,8	0,119	0,119
— V = 1...	173,0	0,382	0,381
— V = 1...	381,9	0,379	0,382
— V = 1...	550,9	0,379	0,382
— V = 3...	24,0	0,081	0,078
— V = 3...	48,8	0,127	0,127
— V = 3...	118,8	0,180	0,187
— V = 3...	172,2	0,202	0,201
— V = 3...	551,0	0,208	0,209
Acétate d'éthyle, V = 1.....	93,9	0,181	0,184
— V = 1.....	101,0	0,201	0,192
— V = 1.....	544,0	0,295	0,295
— V = 3.....	87,2	0,079	0,083
— V = 3	101,3	0,091	0,091
— V = 3.....	567,7	0,134	0,145

Comme on le voit, la concordance entre les nombres trouvés et calculés est, en général, satisfaisante : ce qui confirme la biatomicité de la molécule d'iode dans les solutions étudiées.

Il est du reste probable que dans le tétrachlorure de carbone l'iode se trouve à l'état de molécules libres, tandis que ces molécules sont combinées à des molécules du dissolvant dans les solutions dans l'acétate d'éthyle.

N° 142. — Sur un nouveau composé nitré dérivé de la cellulose ; par M. TASSART.

(30.10.1912)

Si l'on fait agir successivement sur du coton de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, en évitant toute élévation de température.

on obtient un composé nitré, que nous appellerons provisoirement nitrocellulose α, contenant 13.5 0/0 d'azote au nitromètre (dosage approximatif).

Ce corps blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, est très instable, il détone au choc sur l'enclume. Si l'on en met quelques grammes dans une capsule au bain-marie il prend une consistance pâteuse et émet des vapeurs nitreuses de plus en plus intenses jusqu'au moment où l'inflammation spontanée se produit, ce qui arrive au bout de quelques minutes.

Si l'on chauffe avec précaution au bain-marie la nitrocellulose α, en la disposant en couche extrêmement mince, on peut éviter l'inflammation spontanée, et le résidu, après cessation de dégagement de vapeurs nitreuses, contient encore 6 0/0 d'azote, et réduit la liqueur de Fehling, ce que la nitrocellulose α ne fait que d'une façon insensible.

Si l'on prend quelques grammes de nitrocellulose α abondamment imbibée d'alcool amylique et qu'on chauffe au bain-marie, l'ensemble prend la forme liquide sans émission de vapeurs nitreuses ; mais peu à peu l'alcool amylique s'évapore et tout se passe comme précédemment pour aboutir à l'inflammation franche, le résidu charbonneux étant même notablement moins abondant.

Si l'on mélange à la nitrocellulose α de la diphénylamine et qu'on chauffe au bain-marie, l'ensemble noircit et charbonne sans émission de vapeurs nitreuses ni inflammation ; le résidu charbonneux fuse au contact d'un corps en ignition.

La diphénylamine peut être remplacée avec les mêmes résultats par d'autres corps tels que le glucose, le chlorhydrate de diamidophénol, l'α-naphtylamine, la tétraméthyldiamidobenzophénone, etc.

Si, au contraire, on mélange la nitrocellulose α avec de la paraphénylène-diamine, la tendance à la déflagration se trouve notablement accentuée. Si l'on chauffe progressivement au bain-marie un tel mélange contenu dans un tube à essai, la détonation se produit quand le thermomètre marque 54° centigrades ; à 40° la détonation ne se produit pas dans les conditions de l'expérience ; elle se produirait peut-être sur une plus grande masse.

Il y a donc pour la nitrocellulose α des corps qui agissent au point de vue de l'inflammation comme stabilisants et d'autres comme excitants.

La nitrocellulose α, chauffée avec de l'eau au bain-marie, conserve ses propriétés ; il en est de même si on la laisse en contact

plusieurs heures avec un grand excès d'une solution diluée de soude caustique. Une solution alcoolique de soude caustique l'altère au contraire profondément et la rend complètement soluble dans l'eau.

Le même procédé de nitration, appliqué au glucose et à l'amidon, donne des combinaisons ayant les mêmes propriétés et il en serait probablement de même avec un grand nombre des corps appelés communément hydrates de carbone.

Chauffée progressivement au bain-marie, la nitrocellulose α teinte le papier ioduré amidonné à 56° et à la température de 30° après 45 minutes.

Enfin la nitrocellulose α est soluble dans les alcools méthylique et éthylique, dans l'aldéhyde, l'acétone, etc.

N° 143. — Sur les dérivés nitrés de l'oxyde de diphénylène et de l'oxyde de phényle ; par M. A. MAILHE.

(8.11.1912)

L'oxyde de diphénylène $\begin{array}{c} C^6H^4—C^6H^4 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{array}$ que l'on prépare très aisément par la méthode Sabatier et Mailhe, à l'aide de la thorine, se prête aisément à l'action de l'acide nitrique fumant. La nitration directe, effectuée à froid, conduit à une masse visqueuse brune. Si on la traite par de l'éther, elle se change en une poudre jaune que l'on sèche facilement. La fusion de cette poudre commence vers 180°, et n'est complète que vers 205-210°. Ce n'est pas un composé défini. Je l'ai soumise à des épuisements successifs à l'aide de la benzine et d'alcool, afin d'en isoler un composé bien net.

La benzine dissout une partie de la poudre. Par évaporation du solvant, il reste des écailles fondant à 140-150°. Ce résidu n'est pas pur. Repris par de l'alcool bouillant, il abandonne à ce dernier une petite fraction fondant mal vers 122°. Le résidu insoluble dans l'alcool fond vers 168-170°. Après le traitement à la benzine, la poudre a été traitée par l'alcool bouillant qui en a dissous une faible proportion. Il est resté finalement un composé nettement défini, fondant à 245° C'est l'*oxyde de diphénylène dinitré* :

$$\begin{array}{c} NO^2 \quad\quad NO^2 \\ C^6H^3 — C^6H^3 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{array}$$

N 0/0 : trouvé, 11,2 ; calculé, 10,8. D'après Krämer et W
gerber, l'attache des noyaux de l'oxygène se faisant en posi
pour l'oxyde de phénylène, il en résulte, d'après toutes les
logies, que les deux résidus nitrés se sont placés en para par
port à l'oxygène.

Hoffmeister (1) avait déjà signalé un oxyde de diphén
dinitré, avec un point de fusion de 200°. Il est vraisemblable
ce point de fusion était abaissé par des traces de composés
rieurs. Quant aux composés extraits à l'aide de la benzine
l'alcool, on pourrait à première vue les prendre pour des pro
bien définis; en réalité, ils constituent des mélanges en pr
tions variables de dérivés dinitré et trinitré. D'ailleurs, la qu
de dérivé trinitré qui se forme dans la nitration directe de l'oxy
diphénylène, à froid, est assez faible, et je n'ai pu isoler q
très petites quantités de ces mélanges qui m'ont permis d'effe
un seul dosage d'azote.

Lorsqu'on poursuit la nitration de ce dérivé dinitré à c
avec de l'acide azotique fumant, on arrive finalement à un p
jaune très stable, fondant à 142-143°.

L'analyse a fourni : Prises d'essais, 0gr,309 et 0gr,331 ; N dé
38 cc. et 42 cc. ; N 0/0 : trouvé, 14.6 et 14.65, calculé po
nitré, 14.8.

Ces résultats montrent que l'on a affaire à l'*oxyde de phén*
trinitré, $C^6H^2(NO^2)^2\text{-}C^6H^3NO^2$.
$\diagdown\ \diagup$
O

Ce composé a été soumis à son tour à l'action du mélange
nitrique bouillant. Après un quart d'heure d'ébullition, le li
traité par l'eau froide, abandonne une poudre blanche qui f
172°. L'analyse montre que c'est l'oxyde de diphénylène tétra

$(NO^2)^2$
$\diagup\!\!\!\diagup$
$C^6H^2\text{—}C^6H^2(NO^2)^2$: Prises d'essai, 0gr,3105 et 0gr,3100 ; N
$\diagdown\ \diagup$
O

gé, 42cc,5 et 42 cc. N 0/0 : trouvé, 16.2 et 16.06, calculé, 16

Une nitration plus prolongée ne conduit pas à un dérivé
supérieur.

Lorsqu'on traite à chaud, par l'acide azotique fumant, la d

(1) Hoffmeister, *Liebig's Annalen der. Chemie*, t. 159, p. 214.

lution de l'oxyde de diphénylène dans l'acide acétique glacial, on obtient des aiguilles soyeuses jaunes. Purifiées, par des traitements à l'alcool et à l'éther, elles deviennent blanches et fondent à 175°. Elles constituent l'*oxyde de diphénylène mononitré*, $C^6H^4—C^6H^3NO^2$ (O). Ce composé a été déjà isolé par Borsche et Bothe (1).

Sa réduction par le fer et l'acide acétique est très pénible. Elle se fait plus aisément par le fer et l'acide chlorhydrique. Elle conduit à l'amine $C^6H^4—C^6H^3NH^2$ (O) qui fournit avec le chlorure de chaux une coloration rose. Son chlorhydrate se diazote facilement et le diazo obtenu fournit par condensation avec les phénols et les amines des matières colorantes azoïques.

Dans une précédente note sur les dérivés nitrés de l'oxyde de phényle, $C^6H^5O.C^6H^5$, publiée avec M. Murat (2), une erreur s'est glissée dans les calculs de l'azote des dérivés polynitrés, par suite d'une constante erronée que nous avions prise. Cela nous a fait annoncer des dérivés polynitrés supérieurs au terme 4. Ces dérivés nitrés n'existent pas. La même erreur s'était reproduite pour les dérivés penta et hexanitré (et son dérivé sulfoné) de l'oxyde de diphénylène (3), qui n'existent pas. Il était nécessaire de faire cette rectification.

En résumé, la nitration directe de *l'oxyde de phényle* conduit à la formation des composés suivants :

Dérive	mononitré 1(4)	fondant à	56°, $C^6H^5OC^6H^4NO^2$
»	dinitré 1.(4)(4)	»	138°, $C^6H^4(NO^2).O.C^6H^3(NO^2)$
»	trinitré 1(4) 2.4)	»	110°, $C^6H^4(NO^2).O.C^6H^3(NO^2)^2$
»	tétranitré 1(2.4)(2.4)	»	195°, $C^6H^3(NO^2)^2.O.C^6H^3(NO^2)^2$.

Ce dernier est identique à celui que Willgerodt (4) a préparé en condensant le 2.4-dinitrochlorobenzène avec le sel de potassium du 2.4-dinitrophénol.

(1) *D. ch. G.*, t. **41**, p. 1940.

(2) MAILHE et MURAT. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **11**, p. 443 ; *C. R.*, t. **154**, p. 715.

(3) *C. R.*, t. **154**, p. 1515.

(4) *D. ch. G.*, p. 763, 1879.

» tétranitré, — 172°, $C^6H^2(NO^2)^2$

Dans aucun cas, je n'ai pu réussir à pousser la
du dérivé tétranitré.

**N° 144. — Nouveaux colorants azoïques déri
nyloxyaniline et de l'oxyde de diphénylé
M. A. MAILHE.**

(8.11.1912)

La réduction de l'oxyde de phényle mononitré,
fournit une amine, la phényloxyaniline, $C^6H^5OC^6$
des aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool
dant à 82°. Cette amine fournit un chlorhydrate
blanches, ayant un point de fusion de 222°, et d
tinate jaune se décompose avant de fondre. L'ani
$NHCOCH^3$, est en lamelles nacrées qui fondent à

Le chlorhydrate de la phényloxyaniline se lais
aisément que l'aniline, et le diazo obtenu peut être
amines et les phénols aromatiques.

Le diazo, $C^6H^5OC^6H^4N = N.Cl$, a été préparé en
de phényloxyaniline dans 30 gr. d'acide chlorh
500 cc. d'eau. Après addition de quelques morce

Avec la *diphénylamine*, le diazo fournit des paillettes jaunes, fondant à 88°. C'est l'azoïque $C^6H^5O.C^6H^4N=NC^6H^4NHC^6H^5$. Sa solution alcoolique traitée par les acides forts donne une coloration bleu violet intense, qui devient verte par un excès d'acide. Cette solution verte laisse déposer des cristaux fondant à 78°.

La *diméthylaniline* conduit à l'azoïque $C^6H^5OC^6H^4N=N.C^6H^4N(CH^3)^2$. Il constitue des lamelles vertes fondant à 68°, solubles en rouge carmin dans HCl, et en jaune foncé dans SO^4H^2. Ce colorant tire, sur soie et sur laine, en milieu acide, en jaune d'or.

Les *deux naphtylamines* α *et* β se copulent aussi très facilement avec le diazo de la phényloxyaniline en donnant : la première, une poudre rouge noir, dont la solution alcoolique vire au violet par SO^4H^2, et la seconde, une poudre rouge, dont la solution alcoolique, traitée par SO^4H^2, vire au rouge carmin. L'azo de la naphtylamine α fond à 75° ; l'azo de la naphtylamine β fond à 115°.

Condensation avec les phénols. — La copulation des phénols et de leurs dérivés avec le chlorure de diazophényloxybenzène se fait en ajoutant ce dernier à une solution alcaline du phénol ou de son dérivé, refroidie avec de la glace. Après quelque temps de contact, on précipite le colorant par addition de HCl dilué.

On obtient, avec le *phénol* ordinaire, l'azo $C^6H^5OC^6H^4N=N.C^6H^4OH$, en lamelles jaunes fondant à 118°. Par addition d'acide sulfurique fumant, il se transforme dans le dérivé monosulfoné. C'est une poudre brune tirant sur laine et sur soie en brun peu éclatant.

La *résorcine* fournit des aiguilles rouges de composition $C^6H^5OC^6H^4N=N.C^6H^3(OH)^2$ fondant à 75°. Le *naphtol* β conduit à des paillettes jaunes, solubles en rouge dans les alcalis.

Les acides naphtolsulfoniques fournissent aussi des colorants rouges teignant directement la laine et la soie, sur bain acide, en rouge carmin. C'est le cas de l'acide de Schœffer, de l'acide crocéique, du sel G. Ce dernier donne, par copulation avec le diazo, l'azoïque, $C^6H^5OC^6H^4N=N.C^{10}H^4\leqslant^{OH(2)}_{(SO^3H)^2}$ en cristaux rouges. La solution alcoolique de ces cristaux ne présente pas le même spectre d'absorption que la solution alcoolique du colorant correspondant de l'aniline. Sa bande d'absorption va en effet jusqu'au jaune.

Si l'on compare les points de fusion de ces nouveaux colorants et des colorants analogues dérivant de l'aniline, on constate que les premiers sont moins élevés que les seconds.

Tous ces orants étaient inconnus jusqu'à ce jour.

Le chlorhydrate de l'oxyde de diphénylène-amine se diazote aussi très facilement, et le diazo obtenu se conserve dans la glace pendant plusieurs heures. Comme le diazo de la phényloxyaniline, il réagit très aisément sur les amines et sur les phénols pour donner des azoïques. Un seul colorant de ce groupe était connu jusqu'à présent. C'est l'oxyde de diphénylène-azo-phénol, $\begin{matrix} C^6H^7.C^6H^3. \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$ $N=N.C^6H^4OH$, préparé par Borsche et Bothe (1).

Condensation avec les amines. — *L'aniline* en solution alcaline fournit un azo, $\begin{matrix} C^6H^4—C^6H^3N=N.C^6H^4NH^2 \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$ en cristaux jaunes, f. à 93°. Ils sont très solubles dans l'alcool, et solubles en rouge carmin dans les acides. Cette coloration n'est pas détruite par l'eau. En milieu acide, ce colorant teint la soie en jaune d'or, résistant au savon.

La *métatoluidine* fournit des cristaux jaune brun, solubles en jaune dans l'alcool.

Les acides chlorhydrique et sulfurique font passer l'azo du jaune au rouge. Par dilution avec l'eau, la solution rouge devient jaune.

La *diméthylaniline* conduit à l'azoïque $\begin{matrix} C^6H^4—C^6H^3N=N. \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$ $C^6H^4N(CH^3)^2$, formé de cristaux jaune verdâtre, fondant à 71°. Il teint la soie en jaune verdâtre et la laine en jaune peu brillant.

La *diphénylamine* forme des cristaux jaunes, très solubles dans l'alcool, et se colorant en bleu intense par addition de HCl ou de SO^4H^2.

Les deux *naphtylamines* produisent instantanément un abondant dépôt d'un azoïque, constitué pour l'α, par une poudre noire, fondant à 67°, et pour la β, par une poudre rouge. Leur solution dans l'alcool est jaune et passe au bleu par addition d'un acide fort.

Condensation avec les phénols. — Le *naphtol* β conduit avec le chlorure de diazooxydiphénylène à une poudre brune, qui fond à 95°, de composition $\begin{matrix} C^6H^4—C^6H^3N=N.C^{10}H^6OH. \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$

Le sel G en solution alcaline se copule facilement en fournis-

(1) *D. ch. G.*, t. **41**, p. 1942.

sant un liquide rouge, qui après acidification et addition de NaCl, abandonne un azoïque rouge de composition : $\underset{\underset{O}{\vee}}{C^6H^4—C^6H^3}.N=N.$

$C^{10}H^4<\begin{matrix}(SO^3H)^2\ (6.8)\\ OH\ (3)\end{matrix}$. Il est soluble en rouge dans l'alcool, contrairement à l'azo correspondant obtenu avec le chlorure de diazobenzène qui se dissout dans l'alcool en jaune orangé, et sa solution présente un spectre d'absorption différent de l'orangé G.

Avec l'*acide crocéique*, on obtient l'azo $\underset{\underset{O}{\vee}}{C^6H^4—C^6H^3}N=N.$

$C^{10}H^5<\begin{matrix}SO^3H\ (8)\\ OH\ (2)\end{matrix}$, formé par des cristaux rouge orangé tirant sur soie, en milieu acide, en jaune orangé solide.

Enfin, l'acide R conduit à un colorant rouge écarlate, $\underset{\underset{O}{\vee}}{C^6H^4—C^6H^3}N=N.C^{10}H^4<\begin{matrix}(SO^3H)^2\ (3.6)\\ OH\ (2)\end{matrix}$ qui est de toute beauté.

Il teint directement la soie en milieu acide en rouge vif. L'addition de SO^4H^2 fait virer la solution du colorant en rouge carmin. Son spectre d'absorption est particulièrement remarquable. Toutes les radiations supérieures à $0\mu,580$, sont absorbées par ce colorant.

On voit que la phényloxylamine et l'oxyde de diphénylène-amine peuvent fournir des colorants azoïques aussi aisément que l'aniline. Ils se distinguent des colorants obtenus avec cette dernière base, par un ton plus vif et par un spectre d'absorption différent.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Action du chlorure d'oxalyle sur les amines et les amides; J. Th. BORNWATER (*R. Tr. ch. P. B.*, t. **31**, p. 105-151; 7.1912). — Après avoir vérifié que $(COCl)^2$ réagit quantitativement sur NH^3, les amines et leurs chlorhydrates pour donner des dér. oxamidiques, l'auteur applique la réaction aux éthers-sels des acides aminés, aux amines aromatiques nitrées, aux uréthanes et aux urées. Les chlorhydrates des éthers-sels d'ac. aminés, traités par une sol. benzénique de $(COCl)^2$, à l'éb., ont donné : l'*oxalyldigly-*

cocollate d'éthyle $[C^2H^5CO^2.CH^2.NH.CO-]^2$, aig. (eau) F. 143°; l'oxalyldiglycylglycinate d'éthyle $[C^2H^5CO^2.CH^2.NH.CO.CH^2.NH.CO.]^2$, lamelles (eau) F. 249-250°; l'*oxalyldi-(diglycylglycinate d'éthyle)* $[C^2H^5CO^2.(CH^2.NH.CO.CH^2).NH.CO-]^2$, lamelles F. 302° (déc.); l'*oxalyldi-α-aminopropionate de méthyle* $[(CH^3CO^2)(CH^3)CH.NH.CO-]^2$, aig. microscop. (eau) F. 155-156°, paraissant exister sous une 2e forme F. 120-121°; l'*oxalyl-diglutaminate d'éthyle* $\left[(C^2H^5CO^2.CH^2.CH^2.CH)<\begin{matrix}NH.CO^2C^2H^5\\CO\end{matrix}\right]^2$, crist. (eau) F. 94°,5. Les nitranilides *o-* et *p-* ont respectivement donné les *oxalyldi-o-* et *p-nitranilines*, lamelles jaunes (aniline) F. 331° (déc.) et aig. F. 358-359° (déc.); la *m*-nitraniline fournit l'*oxalyldi-m-nitraniline*, aig. (aniline) F. 309-310° (déc.) et des crist. rhomboïdaux (?) F. 307°; l'*oxalyldi-dinitraniline* $[C^6H^3(NO^2)^2_{2.4}NH.CO-]^2$ est en aig. (nitrobenzène) F. 306° (déc.). La picramide ne réagit pas sur le chlorure d'oxalyle. L'acétamide, la chloracétamide et la benzamide donnent respectivement avec $(COCl)^2$, la diacétylurée, la dichloracétylurée F. 171° et la dibenzoylurée. Les amides monoalcoylées (ou arylées) ont donné l'*oxalyldibenzanilide* $[C^6H^5.CO.N(C^6H^5)CO-]^2$, aig. ($C^6H^6$) F. 209-210° et l'*oxalyldiacététhylamide* $[CH^3.CO.N(C^2H^5)CO-]^2$, crist. (eau) F. 129-130°. Les uréthanes réagissent à froid sur $COCl^2$ pour former des dér. oxalyliques et à chaud pour former des urées; ils ont donné : l'*oxalyldiuréthane* $[C^2H^5CO^2.NH.CO-]^2$, crist. (alcool) F. 170°,5; l'*oxalyldi-(méthylaminoformiate d'éthyle)* $[(C^2H^5CO^2)(CH^3)N.CO-]^2$, crist. (eau) F. 66-67°; le *carbonyldiuréthane* $(C^2H^5CO^2.NH)^2CO$, crist. (alcool) F. 105°. L'urée réagit comme amine pour former l'*oxalyldiuréide* $[NH^2.CO.NH.CO-]^2$, insol. solvants usuels, et comme diamine pour former l'ac. parabanique; la diméthylurée sym. fournit de l'*ac. diméthylparabanique* F. 152°-152°,5, et la diméthylurée asym. de la *carbonyldi(as.-diméthylurée)* $[(CH^3)^2N.CO.NH.CO]^2 + 0,5H^2O$, prismes (eau) F. 139-140°. La diméthyloxamide sym. fournit la *diméthyltétracétopipérazine* $CH^3.N<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}>N.CH^3$, aig. (eau) F. 350° (déc.). La carbéthoxylglycinamide a été transformée en majeure partie en *carbéthoxyl-3-hydantoïne* $C^2H^5CO^2N.CH^2.CO.NH$, crist. (eau) F. 134°, il se produit en même temps une petite quantité de *tricéto-2.3.6-N-carbéthoxyl-4-pipérazine* $C^2H^5CO^2.N<\begin{matrix}CH^2.CO\\CO.CO\end{matrix}>NH$, crist. (eau) F. 215°, commençant à se déc. à 150°. — L'hydrolyse des albuminoïdes

donnant de l'ac. oxalique, l'auteur pense que ces réactions pourraient contribuer à leur synthèse; on peut, en effet, compliquer les mol. précédemment obtenues, c'est ainsi que l'oxalyldiglycocollate d'éthyle traité par NH^3 fournit l'*oxalyl-diglycocollamide* [$NH^2CO.CH^2.NH.CO$-]^2, aig. (eau) F. 285°, commençant à se déc. à 270°, laquelle pourrait de nouveau être soumise à l'action de $(COCl)^2$, etc. La généralité de la réaction des chlorures d'acides sur les chlorhydrates des amines ou des éthers-sels d'acides aminés a été vérifiée en préparant encore : l'acétylglycocollate d'éthyle au moyen du chlorure d'acétyle et du chlorhydrate de glycocollate d'éthyle; l'éther de chloracétylglycine (chlorure de chloracétyle et chlorhydrate de glycocollate d'éthyle); l'éther de la chloracétylglycylglycine (chlorure de chloracétyle et chlorhydrate de l'éther de glycylglycine); et l'éther du carbéthoxylglycocolle (chloroformiate d'éthyle et chlorhydrate du glycocollate d'éthyle). P. CARRÉ.

La réduction électrochimique des nitramines secondaires en hydrazines, H. J. BACKER (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. 31. p. 142-195 ; 7.1912). — Voir (*Bull.* (4), t. 11, p. 821). — La diméthylnitramine, la nitropipéridine, la dinitropipérazine, l'éthylène-bis-nitramine, la phénylméthylnitramine et le méthylnitraminoformiate de méthyle ont été réduits en hydrazines corresp. par voie électrochimique, avec cathode de Cu étamé et comme électrolyte SO^4H^2 dilué additionné d'ac. acétique. Les quantités d'hydrazines formées ont été dosées au moyen de $HgCl^2$, ou en isolant certains dérivés. — *Diméthylhydrazine* ($R^t = 69$ 0/0), Eb. = 64°; *dér. oxalylé* F. 226°; *dér. picrylé* $C^6H^2(NO^2)^3.NH.N(CH^3)^2$, crist. rouges (alcool absolu) F. 136°,5. *N-Aminopipéridine* ($R^t = 52$ 0/0) a été transformée en tétrazone corresp. par oxydation électrochimique. *N-Diaminopipérazine* ($R^t = 26$ 0/0); *dér. dibenzylidénique* $C^6H^5CH=N.N<^{CH^2.CH^2}_{CH^2.CH^2}N.N=CH.C^6H^5$, aig. ($C^6H^6$) F. 212°,5; *dér. disalicylidénique*, aig. (toluène) F. 226°; *dér. di-o-méthoxybenzylidénique*, prismes (C^6H^6) F. 207°; *dér. di-anisylidénique*, paillettes (C^6H^6) F. 246°,5; *di-urée* $NH^2.CO.NH.N<^{CH^2.CH^2}_{CH^2.CH^2}>N.NH.CO.NH^2$, crist. (eau) F. 286°, déc. vers 260°, *dér. dinitrosé* de cette urée, déc. vers 74°, très instable en sol. déc. par les alcalis en NH^3,CO^2,N^2O et pipérazine. *Ethylène-bis-méthylhydrazine* ($R^t = 40$ 0/0); *dér. anisylidénique* [$CH^3O.C^6H^4.CH=N.N(CH^3).CH^2$-]^2, aig. (ac. acétique dilué) F. 147°,5; *dér. p-nitrobenzylidénique*, aig. (éther acétique) F. 192°,5. *Phénylméthylhydrazine*

($R^t = 54$ 0/0), Eb. = 227-232°; *dér. benzylidénique*, aig. (alcool) F. 104°; *dér. p-nitrobenzylidénique* $NO^2.C^6H^4.CH : N.N(CH^3)(C^6H^5)$, existe sous 2 formes crist. rouges (alcool) F. 135°, stable à T ordinaire, et crist. jaunes F. 130°,5-131°, stable à T élevée; *dér. cinnamylidénique*, aig. (alcool) F. 112°,3; *diphénylméthylsemicarbazide* $C^6H^5.NH.CO.NH.N(CH^3)(C^6H^5)$ (phénylméthylhydrazine + C^6H^5NCO), aig. (alcool dilué) F. 158°,5. *Méthylhydrazinoformiate de méthyle* ($R^t = 51$ 0/0), déc. par les alcalis en CO^2, CH^3OH et méthylhydrazine; *tétrazone* corresp., aig. (alcool) F. 187°,5; *dér. benzylidénique*, crist. (éther) F. 77°,5; *dér. o-nitrobenzylidénique*, aig. (alcool dilué) F. 105°,5. L'auteur a aussi essayé de dénitrer l'éthylène-bis-méthylnitramine par l'action du phénol en présence de SO^4H^2; il paraît se former un peu d'éthylène-bis-méthylamine; le R^t est loin d'être quantitatif comme en série aromatique. P. CARRÉ.

Sur le glucoside des graines de l'Hevea brasiliensis; K. GORTER (*R. Tr. ch. P. B.*, t. **31**, p. 264-266; 7.1912). — Ce glucoside $C^{10}H^{17}NO^6$, aig. (alcool) F. 144-145°, $(\alpha)_D^{28} = -27°$, fournit par hydrolyse de l'acétone, HCN et du glucose. Il est donc identique avec la phaséolunatine retirée du Phaseolus lunatus par Dunstan et Henry (*Proc. Royal Soc.*, t. **72**, p. 285; 1904). P. CARRÉ.

Recherches sur la chloruration de l'acide benzoïque, J. Th. BORNWATER et **A. F. HOLLEMAN** (*R. Tr. ch. P. B.*, t. **31**, p. 221-249; 7.1912). — La chloruration de l'ac. benzoïque en présence de divers catalyseurs ($FeCl^3$ est le plus favorable) fournit toujours, à côté de l'ac. *m*-chlorobenzoïque (environ 70/0), des ac. dichlorobenzoïques; les isomères *m*- et *p*- ne semblent pas se former. Afin de rechercher le moyen de séparer ces divers acides et de faire l'analyse thermique de leurs mélanges, les auteurs les ont d'abord préparés et purifiés avec le plus grand soin. Ils en donnent les constantes suivantes : *Ac. benzoïque* F. 121°,7; *ac. o-chloré* F. 140°,65; *ac. m-chloré* F. 154°,9; *ac. p-chloré* F. 239°; *ac. dichloré-1.2.4* (obtenu à partir du dinitrotoluène-1.2.4 par l'intermédiaire du diamino-toluène-1.2.4) F. 164°,3; *ac. dichloré-1.2.6* (prép. au moyen du dinitrotoluène-1.2.6) F. 143°,7; *ac. dichloré-1.2.5* (obtenu à partir du dichloronitrobenzène-1.4.2, par l'intermédiaire du dichloro-aminobenzène et du *dichlorocyanobenzène-1.4.2* F. 128°,6) F. 154°,4; *ac. dichloré-1.3.4* (prép. avec la *m*-nitro-*p*-toluidine) F. 204°,1; *ac. dichloré-1.3.5* (obtenu avec l'ac. dinitrobenzoïque-1.3.5) F. 188°,1. Voir au mémoire original

(p. 231) les tableaux de sol. de l'ac. benzoïque et de ses dér. monochlorés dans CCl^4,C^6H^6,CS^2, l'acide acétique, l'éther, l'acétone, l'acétate d'éthyle et la ligroïne; le dér. para est généralement le moins soluble. L'ac. benzoïque forme avec son dér. *o*-chloré un eutectique F. 91°, à 43 0/0 environ d'ac. chlorobenzoïque; avec son dér. *m*-chloré, un eutectique F. 95°,3 à 37 0/0 d'ac. chloré; avec son dér. *p*-chloré, un eutectique F. 115°, à 9 0/0 d'ac. chloré. Les ac. *p*- et *o*-chlorobenzoïques donnent un eutectique F. 132° à 15 0/0 d'ac. para; l'eutectique *m-p*, F. 140°,6, renferme environ 20 0/0 d'ac. para; l'eutectique *o-m*, F. 110°,1, renferme 47 0/0 d'ac. para. — La chloruration du chlorure de benzoyle, sans catalyseur, conduit à l'*hexachlorure* $C^6H^5Cl^6.CO^2H$, crist. (C^6H^6) F. 236°; déc. par NaOH avec formation d'ac. trichlorobenzoïque (ou un mélange d'isomères). P. CARRÉ.

Influence de la présence du benzoate de calcium sur la solubilité du cinnamate de calcium, A. W. K. de JONG (*R. Tr. ch. P. B.*, t. **31**, p. 256-257; 7.1912). — L'ac. benzoïque forme avec l'ac. cinnamique un *sel double de Ca* $(C^6H^5CO^2)(C^6H^6.CH=CH.CO^2)^2Ca+3\ H^2O$, crist. (eau). Cette propr. permet de séparer l'ac. benzoïque d'un mélange contenant plus d'ac. benzoïque que d'ac. cinnamique, en ayant soin de saturer la sol. à la T de 26°, par du benzoate de Ca. P. CARRÉ.

Action de la lumière sur l'acide allocinnamique, A. W. K. de JONG (*R. Tr. ch. P. B.*, t. **31**, p. 258-263; 7.1912). — Sous l'influence de la lumière, l'ac. allocinnamique fournit des ac. α- et β-truxilliques et de l'ac. cinnamique normal. En suivant cette transf., on constate qu'il se forme d'abord de l'ac. cinnamique normal, puis de l'ac. β-truxillique. Ce dernier doit donc résulter de la combinaison des ac. cinnamique normal et allo, ce qui conduit à lui attribuer une constitution qui fait prévoir son dédoublement en 2 inverses optiques. P. CARRÉ.

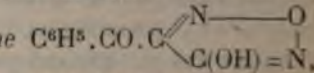
Les alcaloïdes du coca de Java, A. W. K. de JONG (*R. Tr. ch. P. B.*, t. **31**, p. 249-255; 7.1912). — La déc. du mélange d'alcaloïdes du coca de Java a fourni les ac. : α-truxillique ($11^{gr},9$), β-truxillique ($4^{gr},75$), δ-truxillique ($1^{gr},6$), benzoïque (71 gr.), cinnamique ($45^{gr},7$), allocinnamique ($11^{gr},5$), un acide F. 150° ($1^{gr},55$) probablement de l'ac protococaïque, un acide F. 190° ($0^{gr},26$), peut-être de l'ac. β-cocaïque, des acides gommeux ($25^{gr},83$) et des corps neutres ($2^{gr},25$). P. CARRÉ.

Action des amines primaires sur les dinitrosacyles, J. BŒSEKEN et **D. P. ROSS VAN LENNEP** (*R. Tr. ch. P. B.*, t. **31**, p. 196-205; 7.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 486. — L'action de NH^3 sur le dér. dibenzoylé du peroxyde de glyoxime fournit le *benzoylimino-α-β-furazane* (I), crist. (alcool ou C^6H^6) F. 135°,

(I). (II).

inattaqué par $SOCl^2$ (pas de OH), donnant avec PCl^5 un *dichlorure* $C^6H^5CCl^2.C^2N^3H^2O$, crist. (éther) F. 64-65°, déc. par KOH alcool. avec perte de NH^3 et formation de *benzoyloxypseudo-α.β'-furazane* (II) crist. avec 0,5 H^2O. Ce dernier donne un *sel de K* crist. et un *sel d'Ag* fixant une mol. de NH^3; il est déc. par H^2O à 100° et par les alcalis suivant l'équation : $C^6H^5COC^2N^2O^2K + 3\ KOH = C^6H^5CO^2K + CN^2HK + CO^3K^2 + H^2O$. Ces réactions, ainsi que l'absence des réactions du groupe NH^2, semblent indiquer que le benzoyliminofurazane possède bien la constitution (I).

P. CARRÉ.

Sur la constitution des dinitrosacyles, J. BŒSEKEN et **C. BASTET** (*R. Tr. ch. P. B.*, t. **31**, p. 206-220; 7.1912). — Le dér. dibenzoylé du peroxyde de glyoxime est transf. par PCl^5 en un *dichlorure* $(C^6H^5CO)^2C^2N^2OCl^2$, aig. (alcool) F. 124-125°, irréductible par $Zn + SO^4H^2$, la substitution n'a donc pas porté sur O du groupe benzoyle. En reprenant à —20° l'action de KOH sur ce peroxyde de glyoxime, déjà étudiée par Wieland (*Bull.* (4), t. **8**, p. 1131; t. **10**, p. 874), les auteurs ont constaté une 1re déc. en ac. benzoïque et *benzoyloxy-α.α'-furazane* $C^6H^5.CO.C$  , non isolé; une déc. plus avancée fournit NH^3,CO^2 et de l'ac. benzoïque avec formation intermédiaire probable d'ac. benzoylhydroxamique. La déc. du peroxyde de glyoxime par les acides est analogue à la déc. par les alcalis, avec cette différence que l'ac. benzoylhydroxamique intermédiaire donne CO,NH^2OH et de l'ac. benzoïque. Ces réactions confirment la constitution attribuée par Wieland et ses élèves aux peroxydes de glyoximes qui seraient donc des diaroylfuroxanes.

P. CARRÉ.

Les lipoïdes du sang. Préparation des lipoïdes des stromas globulaires ; H. ISCOVESCO (*C. R. Soc. biol.*, p. 920-922;

6.1912). — Le sang défibriné est centrifugé. Les globules séparés et lavés 3 fois sont hémolysés à l'éther. Après agitation à l'éther, presque tous les stromas agglutinés et l'éther s'accumulent à la surface. L'éther s'évapore et, à la surface de l'hémoglobine, il se forme une véritable croûte formée par les stromas agglutinés. On répète cette agitation à l'éther 2 ou 3 fois. Les croûtes sont réunies, mises dans l'alcool, puis rapidement desséchées. On les épuise par l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme et l'alcool. Les stromas globulaires du sang de cheval contiennent environ 31,7 0/0 de lipoïdes saponifiables et 3,8 0/0 de cholestérine. ARTHUS.

Sur le sucre du sang ; H. BIERRY et Mlle L. FANDARD (*C. R. Soc. biol.*, p. 928-929 ; 6.1912).

Inactivation de l'amylase du malt par la dialyse électrique. Activation par les électrolytes ; M. LISBONNE et E. VULQUIN (*C. R. Soc. biol.*, p. 936-938 ; 6.1912). — Pas plus que les amylases salivaire ou pancréatique, l'amylase du malt ne saurait exercer son activité diastasique en l'absence rigoureuse d'électrolytes. Les divergences antérieurement observées dans le mode de fonctionnement des amylases suivant leur origine animale ou végétale, loin de tenir à la nature même du ferment, sont explicables par l'imparfaite déminéralisation des diastases et ne peuvent par conséquent être invoquées à titre de caractère différentiel entre elles. ARTHUS.

Action de doses faibles d'eau oxygénée sur la saccharification de l'empois d'amidon et de la solution d'amidon soluble Fernbach-Wolff par quelques ferments amylolytiques végétaux et animaux ; C. GERBER (*C. R. Soc. biol.*, p. 946-948 ; 6.1912).

Recherche et caractérisation de la globine dans les urines ; H. ROBERT et J. PARISOT (*Réun. biol. Nancy*, 5.1912 ; *C. R. Soc. biol.*, p. 954-956 ; 6.1912). — La globine, l'un des éléments constitutifs de l'hémoglobine, est coagulable par la chaleur · elle est sol. dans l'ac. acétique ; elle est pptée à froid par NO^3H ; le ppté disparaissant à chaud pour reparaître par refroidissement ; le phosphate de soude à 10 0/0 fait apparaître un très faible louche dans la solution ; NH^3 la précipite. ARTHUS.

Des actions hydrolysante et synthétisante de l'émulsine dans l'alcool méthylique. Obtention du méthyl-glucoside β ; Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL (*C. R. Soc. biol.*, p. 958-961 ;

6.1912). — L'émulsine conserve ses propr. hydrolysantes vis-à-vis de la gentiopicrine quand elle est dissoute ou en suspension dans les liqueurs à base d'alcool méthylique, la proportion de cet alcool variant de 10 à 90 0/0. Si dans de l'alcool méthylique à 85 0/0 on dissout 1 0/0 de glucose en 2 0/00 d'émulsine, on constate que le p. rot. de la liqueur se modifie peu à peu, ce qui indique une réaction chimique. Pour retirer le produit formé dans cette réaction, on a filtré, distillé dans le vide et repris le résidu par l'éther acétique bouillant : le produit crist. par refroidissement en lamelles quadratiques très régulières, fusibles à 102-104° : c'est du méthylglucoside β; la quantité formée correspondant à 79,2 0/0 du glucose employé. L'émulsine a donc produit la combinaison directe du glucose avec l'alcool méthylique en donnant naissance au seul composé qu'elle hydrolyse en milieu aqueux, le méthyl-glucoside β, alors que par voie chimique on obtient deux stéréoisomères, dont l'un α n'est pas hydrolysable par l'émulsine. ARTHUS.

Les lipoïdes du sang. Dosages comparatifs des lipoïdes des globules frais et du sérum ; H. ISCOVESCO (*C. R. Soc. biol.*, p. 985-986; 6.1912).

Formation du maltose, aux dépens de l'amidon par l'eau oxygénée ; C. GERBER (*C. R. Soc. biol.*, p. 1002-1003 ; 6.1912). — En faisant agir H^2O^2 sur l'empois d'amidon, on obtient : 1° un sucre dont l'osazone, peu sol. à froid dans H^2O, très sol. à chaud, sol. dans l'alcool méthylique, se présentant en cristaux groupés en oursins (maltose); 2° des dextrines précipitables par alcool. ARTHUS.

Action de l'émanation du radium sur l'acide urique ; F. SARVONAT (*C. R. Soc. biol.*, p. 1020-1021 ; 6.1912). — L'émanation du radium détruit l'ac. urique ; parmi les produits engendrés, il y a de l'ac. oxalique. ARTHUS.

Recherches sur les indols substitués d'origine tryptophanique. Expériences avec le scatol; Cl. GAUTIER (*C. R. Soc. biol.*, p. 1043-1044; 6.1912). — Quelques réactions données par des urines à chromogène scatolique, récoltées sur la grenouille et exemptes de tous autres dérivés de l'indol : action de NO^3H pur conc.; action de SO^4H^2 pur conc. ; action combinée des ac. sulfurique et glyoxylique purs concentrés. ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 NOVEMBRE 1912.

Présidence de M. HANRIOT, *président.*

Sont proposés pour être membres résidants :

M. TASSART, professeur de Chimie Industrielle à l'Ecole Centrale, 1, rue Montgolfier, à Paris, présenté par MM. J. MEUNIER et DELACHANAL ;

M. E. CAZES, ingénieur chimiste, 9 rue Mogador, à Paris, présenté par MM. VADAM et VALEUR ;

M. E. TERROINE, maître de conférences à l'École des Hautes-Études, 35, rue de l'Arbalète, à Paris, présenté par MM. MARIE et MARQUIS.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. STEINMANN, pharmacien de 1re classe, place Croix-de-Marbre, à Nice, présenté par MM. HANRIOT et VALEUR.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Beurres et graisses animales, de A. Bruno.

Chimie légale. Guide de l'expert chimiste, de R. de Forcrand.

La Teinture du coton, de M. Serre.

Guide de l'acheteur de caoutchouc manufacturé, de P. Pellier.

La lutte contre le saturnisme, de A. Orliac et E. Calmettes.

Vins, de V. Gayon et J. Laborde.

Industrie des poils et fourrures, cheveux et plumes, de F. J.-G. Beltzer.

Les nouveaux horizons de la Science, de H. Guilleminot.

Recherches sur la benzidination et sur les bis-azoïques dérivés du diphénylméthane, Thèse de Paris, de H. Duval.

Rapport sur les opérations du service d'inspection des établissements classés dans le département de la Seine, pendant l'année 1912, de P. Adam.

Bulletin annuel de l'Association générale des chimistes de l'Industrie textile.

Rapport sur le fonctionnement du laboratoire d'essais du conservatoire des Arts et métiers.

La Revue scientifique et technique de chimie appliquée.

Utilisation of atmospheric nitrogen, de Th. H. Norton.

Nuova reazione del Bromo; *Sulla diffusione del Bromo in natura et Osservazioni sulle Tabelle internazioli dei pesi atomici*, de I. Guareschi.

Versuche bezüglich Entsauern des Weines mit reinem gefällten kohlensaueren Kalk et *Versuche mit Untersuchung zu Erforschung des Säurerückganges im Weine*, de Th. Oméis.

Vergleichende Versuche über den Säurerückgang in ungezuckerten und gezuckerten Weinen des Jahrganges 1910 aus dem Weinbaugebiet der Pfalz, de MM. Halenke et Krug.

Über verbesserte Herstellung von Milchseren und ihre Anwendbarkeit zu Untersuchung der Milch, de B. Pfyl et R. Turnau.

Nachprüfung einiger wichtiger Verfahren zur Untersuchung des Honigs, J. Fiehe et Ph. Skegmüller.

La Société Royale de Londres a offert à la Société chimique de France les deux publications suivantes, éditées à l'occasion du 250e anniversaire de sa fondation :

The Record of the royal Society of London et *The signatures in the first Journal-book and the Charter-book of the Royal-Society.*

Des plis cachetés ont été déposés par MM. Pierron, à la date du 1er octobre 1912 ; Brochet, à la date du 8 octobre 1912 ; Bourcet, à la date du 31 octobre 1912.

M. le Président annonce à la Société le décès de M. Baubigny à Montigny-sur-Loing, où il s'était retiré après sa retraite. Il rappelle en quelques mots ses importants travaux portant principalement sur l'analyse minérale, et annonce qu'une notice lui sera consacrée dans le *Bulletin*.

M. le Président informe également la Société du décès de M. de Schulten.

M. le Ministre de l'Instruction publique informe la Société chimique que le 51e Congrès des Sociétés savantes s'ouvrira à Grenoble le 13 mai 1913.

L'Académie royale des Sciences de Turin informe la Société

Chimique qu'elle a fondé, avec le reliquat de la souscription ouverte en l'honneur d'Avogadro, un prix de 1.500 fr. Ce prix sera attribué à un travail de chimie, expérimental ou critique, ayant quelque rapport avec l'œuvre d'Avogadro, et publié de 1912 à 1914. Ce travail devra être rédigé dans l'une des quatre langues : français, italien, allemand, anglais.

M. Blanchetière, à propos du procès-verbal de la dernière séance, présente les observations suivantes : M. Barbieri a annoncé à l'ordre du jour des séances des 26 avril, 10 mai et 28 juin 1912 une communication « sur la non-existence des lécithines », et il en a été fait mention au *Bulletin* (4), t. **11**, p. 525, 626 et 786. A ces diverses séances, M. Barbieri s'est contenté d'exposer une méthode personnelle de fractionnement du jaune d'œuf. Le 28 juin 1912, M. Fourneau obtint de lui la promesse formelle qu'il apporterait ses arguments sur « la non-existence des lécithines » à la plus prochaine séance. M. Blanchetière, qui avait manifesté (*Bulletin*, p. 627) le désir d'intervenir dans la discussion, exprime le regret de voir que la communication promise par M. Barbieri n'a pas eu lieu.

M. Lindet fait hommage à la Société du Compte-Rendu des travaux de la Commission internationale des analyses, dont il est président, et qui s'est réunie au mois de septembre dernier, à New-York, à l'occasion du 8e Congrès de Chimie appliquée. Il signale spécialement le rapport de M. Chesneau *sur l'unification des méthodes de dosage des éléments rares dans les minerais*; le rapport de MM. Holloway et Coste *sur l'unification des méthodes pour la détermination de l'eau dans les charbons*; le rapport de M. T.-W. Fresinius *sur l'unification des méthodes d'essai des réactifs*; le rapport de M. H. Fresenius *sur la présentation des résultats d'analyse*; le rapport de M. Wiley *sur le prélèvement des échantillons*; le rapport de M. Halphen *sur l'analyse des vernis gras*; le rapport de M. Fred. Reverdin *sur l'analyse des matières organiques colorantes*. M. Lindet ajoute qu'il se fera un plaisir d'offrir ce volume à tous ceux qui lui en adresseront la demande ; il dispose d'une cinquantaine d'exemplaires.

Vitesse de décomposition de l'eau oxygénée sous l'influence de la chaleur.

M. G. Lemoine a mesuré le gaz dégagé par des quantités connues d'eau oxygénée (de Merck) à différentes températures (100°, 80°, 68°, 35°, 15°) maintenues constantes.

I. — Lorsque l'eau oxygénée n'est pas trop concentrée, sa décomposition s'accorde avec la loi dite des *réactions monomoléculaires* : soient p le poids d'eau oxygénée réelle primitive, y le poids décomposé, t le temps depuis l'origine et K une constante :

$$dy = K(p-y)dt \qquad d\frac{y}{p} = K\left(1-\frac{y}{p}\right)dt$$

$$(1) \qquad L\left(1-\frac{y}{p}\right) = -Kt$$

Pour un accroissement de température de 10°, la vitesse initiale de décomposition devient de 2 à 3 fois plus grande. La circulation d'un gaz (air, oxygène, hydrogène) n'a pas d'influence sensible.

II. — Lorsque l'eau oxygénée est très concentrée (obtenue par distillations dans le vide) à partir de 300 vol, soit $p = 0{,}65$, les allures de la décomposition sont tout autres. En la représentant par une courbe où $\frac{y}{p}$ est en abscisses et t en ordonnées, on avait avec (1) une courbe convexe. Aux fortes concentrations, elle est d'abord concave, a un point d'inflexion, puis devient convexe. L'expérience montre donc qu'il y a accélération à mesure que la décomposition produit plus d'eau.

Ce fait peut être représenté mathématiquement. La quantité d'eau produite au temps t est d'après les poids moléculaires $\frac{18}{34}y$: elle s'ajoute à l'eau primitive $(1-p)$: la quantité d'eau totale étant ainsi $\left(1-p+\frac{18}{34}y\right)$, on peut admettre que la décomposition lui est proportionnelle, d'où :

$$dy = K'(p-y)\left(1-p+\frac{18}{34}y\right)dt$$

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = K'p\left(1-\frac{y}{p}\right)\left(\frac{1}{p}-1+\frac{18}{34}\frac{y}{p}\right)$$

$$-\left(1-\frac{16}{34}p\right)K't = L\left(\frac{1}{p}-1\right)+L\left(1-\frac{y}{p}\right)-L\left(\frac{1}{p}-1+\frac{18}{34}\frac{y}{p}\right)$$

Ces formules se contrôlent par l'expérience, en se donnant une valeur observée $\left(\frac{y_0}{y_0}\text{ pour } t = t_0\right)$ pour obtenir k', et calculant ensuite toutes les autres valeurs.

On peut ainsi calculer la vitesse initiale, la *vie moyenne* de l'eau

oxygénée, enfin le *point d'inflexion*: d'après la dérivée seconde, il est :

$$\frac{y}{p} = 1,445 - 0,945\frac{1}{p}$$

D'après cela, c'est au-dessous de $p = 0,65$ (correspondant à $H^2O^2 + H^2O$) que la courbe devient convexe, et alors les résultats numériques des deux formules sont très semblables.

On peut résumer ces observations en disant que l'*eau agit comme catalyseur*.

III. — La réaction une fois commencée suit toujours la marche théorique, mais des *influences perturbatrices*, déjà signalées par Spring, empêchent souvent la valeur de k, à une même température, d'être bien constante d'une expérience à l'autre.

La nature chimique du vase où se fait la réaction (verres ou quartz) n'introduit guère de changements, mais l'état physique de sa surface a une grande influence : il ne s'agit que d'une couche excessivement mince, car avec un tube argenté ($0^{mm},0002$ d'épaisseur d'argent), la décomposition devient très active.

On a cherché à éviter ces perturbations: d'abord par des nettoyages multipliés et variés : ensuite en diminuant la proportion de la surface au volume (boules sphériques ayant jusqu'à 150 cc., etc.).

Ces perturbations provenant de la surface des vases ont déjà produit de grandes difficultés pour l'étude de la capillarité, ainsi que pour celle des réactions chimiques entre les gaz.

Sur les propriétés chimiques de l'or β.

MM. Hanriot et Raoult ont étudié les propriétés chimiques de l'or brun, composé principalement d'or β comme ils l'ont établi antérieurement. Cette variété est soluble dans l'acide nitrique, dans l'acide chlorhydrique, surtout en présence de chlorure d'or ; une telle solution peut dissoudre 16 gr. d'or par litre. Par refroidissement l'or se dépose cristallisé ; l'examen de la susceptibilité magnétique montre qu'il s'agit d'or β pur. L'or α est peu soluble dans ces conditions. Cette réaction permet également de débarrasser l'or ordinaire de la petite quantité d'or β qu'il renferme habituellement.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 17 MAI 1912

Présidence de M. MOREL.

M. CH. PORCHER fait une communication sur le mécanisme de formation de la « peau » du lait. Il montre ce qu'ont d'incomplet les hypothèses formulées antérieurement.

Dans une première série de recherches, qui a porté sur des solutions de caséinates métalliques, M. Porcher a constaté que, seules, donnent des « peaux » les solutions de caséinates dont les carbonates, correspondant à la base, sont insolubles.

Le mécanisme de formation de la « peau » du lait est facile à saisir. Par l'élévation de la température, le caséinate calcique normal du lait est dissocié et la chaux, mise en liberté, se carbonate très rapidement. Il se forme une pellicule de carbonate calcique qui sert de support à la caséine insolubilisée, à de l'albumine coagulée et enfin à de la graisse; mais, en réalité, l'albumine et la graisse ne jouent aucun rôle dans la formation de la « peau » du lait.

Dans une seconde communication, M. Ch. Porcher montre que la matière protéique qu'on a trouvée dans le lait et qui fut appelée *lactoprotéine* par Millon et Commaille, *galactine* par Morin, *albuminose* par Bouchardat et Quevenne, *peptone* par Lehman, *hémialbuminose* par Schmidt, etc., n'est autre qu'un dérivé acéto-soluble produit dans l'action à chaud de l'acide acétique, employé comme réactif pour précipiter la caséine, sur la caséine résiduelle et l'albumine du lait.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 145. — Relations d'isomorphisme dans la série organo-métallique (III). Dérivés des métalloïdes bivalents ; par M. Paul PASCAL.

(25.11.1912)

Nous avons déjà montré que l'analyse thermique et cristallographique des organo-métalliques permettait d'établir entre les

éléments trivalents et tétravalents des relations en tous points identiques à celles qui résultent de comparaisons purement chimiques.

Pour achever ce travail, il restait à examiner les dérivés phénylés des métalloïdes monovalents et divalents; c'est ce dernier groupe qui fait l'objet de la présente note.

Les oxyde, sulfure, séléniure et tellurure de phényle sont connus depuis longtemps, mais il n'est pas bien sûr, surtout pour le dernier de ces corps, que les divers auteurs en aient utilisé des échantillons d'une pureté absolue. Difficiles à distiller sans décomposition, susceptibles d'être souillés de carbures polynucléaires à point d'ébullition voisin du leur, les derniers termes de cette série ont été décrits comme des liquides plus ou moins huileux, plus ou moins colorés, par opposition à l'oxyde de phényle, qui cristallise, et fond vers 26°.

Cependant, certains chimistes ont cru pouvoir utiliser quelques-uns de ces corps pour la détermination des poids atomiques des métalloïdes qu'ils contenaient.

Sans doute, Pellini (1) a pu s'en servir pour préparer le tellure très pur qui donna un poids atomique égal à 127,62-127,65; mais il faut dire qu'il passait par l'intermédiaire du dibromure $(C^6H^5)^2$ $TeBr^2$, très facile à purifier à cause de sa faible solubilité dans les dissolvants organiques.

Steiner (2), par contre, a cru pouvoir arriver à un résultat convenable en dosant le carbone dans le séléniure et le tellurure de phényle, pour en déduire indirectement le poids atomique du métalloïde correspondant.

Même en laissant de côté les critiques que peut s'attirer le principe même de la méthode qui, pour une erreur absolue de 0,1 0/0 sur le carbone, entraîne une erreur de 0,5 au moins sur le poids atomique, on doit ici émettre des doutes sévères sur la pureté du tellurure et du séléniure employés.

Débarrassés sans doute des dernières traces de mercure-diphényle qui sert à les préparer et qui passe en même temps qu'eux, ses organo-métalliques contenaient certainement des quantités appréciables de carbures étrangers, comme le prouve la valeur trop faible (126,5) trouvée pour le poids atomique du tellure à la suite d'analyses suffisamment concordantes.

Sans vouloir ajouter rien d'essentiel à la technique du début de

(1) Pellini, *D. ch G.*, t. 34, p. 3807, 1901.
(2) Steiner, *D. ch. G.*, t. 34, p. 570, 1901.

la préparation, nous avons superposé à l'épreuve du fractionnement par distillation, l'épreuve de la congélation fractionnée. De cette façon, on obtient rapidement des quantités notables d'organo-métalliques à un degré de pureté inconnu sans doute jusqu'ici.

Tous les liquides huileux précédents, plongés dans une bouillie de neige carbonique et d'acétone, donnent lieu à la formation de germes étoilés sur toute la surface du ballon qui les contient; et, par refroidissement lent, on voit se développer une cristallisation très nette qui permet de décanter facilement la partie non solidifiée. En recommençant deux ou trois fois la même purification sur les cristaux ainsi séparés, on arrive bientôt à leur donner un point de fusion constant et maximum, qui correspond d'ailleurs au corps pur, comme le montre l'analyse.

Tous les organo-métalliques de cette famille se présentent alors en beaux cristaux incolores de plus de 1 cm de long, fondant en un liquide incolore, à l'exception du tellurure de phényle, toujours légèrement ambré, et dont la teinte fonce d'ailleurs avec le temps.

Les points de fusion observés sont donnés par le tableau suivant :

$(C^6H^5)^2O$.....	$F=+20°$	$(C^6H^5)^2Se$.....	$F=+2°,5$
$(C^6H^5)^2S$.....	$F=-21°,5$	$(C^6H^5)^2Te$.....	$F=+4°,2$

On sait quels sont les degrés de parenté des métalloïdes divalents. Physiquement et chimiquement, le sélénium et le soufre sont aussi semblables que peuvent l'être deux éléments différents; leur parenté rappelle celle du chlore et du brome.

Pour ce qui est du tellure, il faut le mettre un peu à part du groupement précédent.

Pour accentuer le désaccord, on peut invoquer, en particulier, les différences qui séparent les oxydes SeO^2 et TeO^2, le premier se comportant en véritable anhydride d'acide, le second agissant plutôt comme un oxyde métallique capable de donner de véritables sels du tellure tétravalent en se combinant aux acides. On fait encore remarquer qu'à l'isomorphisme des séléniates et sulfates de potassium anhydres ne correspond pas de propriété analogue pour le tellurate, d'ailleurs toujours hydraté.

Il est à noter cependant que le fossé séparant le tellure de ses congénères a été partiellement comblé par Pellini en démontrant de façon irrécusable l'isomorphisme des sulfates, séléniates et

tellurates acides de rubidium (1) ainsi que l'isodimorphisme des dibromures (2) du séléniure et du tellurure de phényle (2).

Quant à l'oxygène, aucun doute ne peut subsister; ses propriétés physiques et chimiques l'écartent nettement des autres métalloïdes de même valence.

L'étude chimique de la 2° famille de métalloïdes amène donc à la couper en deux groupements : l'un formé de l'oxygène, chef de file, dissident comme à l'habitude; l'autre comprenant le soufre, le sélénium et le tellure, et dans lequel l'accord règne surtout entre les deux premiers éléments.

L'analyse thermique des dérivés phénylés va nous amener à des résultats tout à fait analogues.

La technique expérimentale de ces recherches n'a rien présenté de bien particulier. Disons simplement que les corps ou leur mélange, réchauffés à la température de la main, étaient refroidis par un mélange de neige carbonique et d'acétone dont ils étaient séparés par un manchon d'air. La lecture de la température, faite à 1/10 de degré près, sur un thermomètre à toluène, était presque indépendante de la correction de colonne émergente, car la dilatation du toluène dans la portion du capillaire plongé dans l'atmosphère du laboratoire était chaque fois sensiblement compensée par la contraction de la colonne refroidie par le rayonnement du mélange réfrigérant.

Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants.

Mélanges de sulfure et de séléniure de phényle. — Les températures de solidification commençante et finissante sont données par le tableau :

$(C^6H^5)^2Se$	$(C^6H^5)^2S$	Solidif. comm.	Solidif. fin.
1,92 %	98,08 %	— 24°6	— 26°0
5,05	94,95	— 26,7	— 26,7
9,09	90,91	— 24,0	— 26,6
19,39	80,61	— 18,6	— 23,1
39,02	60,98	— 12,7	— 16,6
50,69	49,31	— 9,5	— 14,5
80,05	19,95	— 2,4	— 4,6

La courbe représentative passe par un minimum correspondant à un mélange d'environ 5 0/0 de séléniure et 95 0/0 de sulfure de

(1) Pellini, *Rendi Conti. Acc. Lincei*, II (5), t. 18, p. 279, 1909.
(2) Pellini, *Rendi Conti, Acc. Lincei*, I (5), t. 15, p. 629, 1906.

[illegible]ond, à point fixe, à -26°7. En ce point, viennent tan-
[illegible] se raccorder le *solidus* et le *liquidus*, sans phéno-
[illegible]ue.

os [illegible] organo-métalliques peuvent donc donner une série

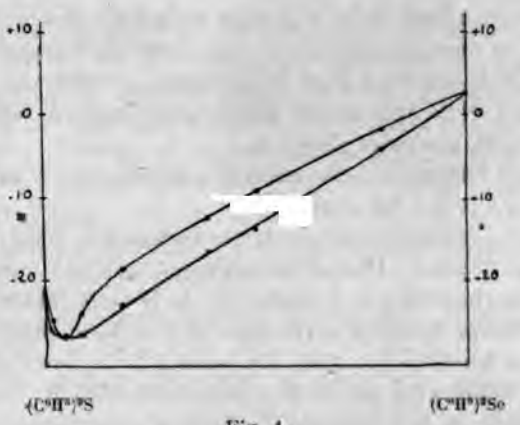


Fig. 1.

continue de cristaux mixtes dans lesquels ils coexistent en toutes proportions. L'analogie intime du soufre et du sélénium est ainsi confirmée par l'analyse thermique.

Mélanges contenant du tellurure de phényle. — Des résultats comparables aux précédents se rencontrent encore ici.

Ainsi, *les mélanges de séléniure et de tellurure* de phényle sont caractérisés par les données suivantes :

$(C^6H^5)^2Se$	$(C^6H^5)^2Te$	Solidif. comm.	Solidif. fin.
93°02 %	6,98 %	+ 1°3	— 1°5
84,02	15,98	— 2,1	— 3,8
(80,40)	(19,60)	(— 4,2)	(— 1,2)
75,45	24,55	— 1,35	— 3,6
53,34	46,66	+ 2,2	— 1,35
20,09	79,91	+ 3,5	+ 2,2

Les phénomènes de surfusion ne sont pas rares dans le cas des mélanges riches en séléniure de phényle. Le manque de matière nous a empêché de déterminer expérimentalement l'allure de la courbe au voisinage immédiat du minimum du *liquidus*.

Cependant l'interpolation semble ici imposée par l'allure géné-

rale du phénomène; elle conclut à l'existence d'une série continue de cristaux mixtes, comme dans le cas précédent, avec minimum

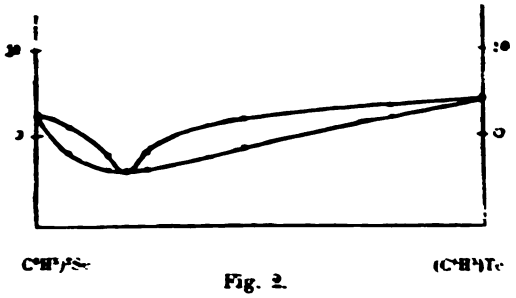


Fig. 2.

du point de fusion à -4°,2 pour un mélange contenant 80,40 0 0 de séléniure de phényle. La courbe ci-jointe traduit l'ensemble des résultats obtenus.

Le mélange de sulfure et de tellure de phényle donne encore une courbe de même type, avec un minimum correspondant au mélange de 83,42 0/0 de sulfure et 16,58 0/0 de tellurure qui fond à point fixe à -30°,7. Le tableau suivant résume les chiffres trouvés expérimentalement.

$(C^6H^5)^2Te$	$(C^6H^5)^2S$	Solidif. comm.	Solidif. fin.
7,62 0/0	92,38 0/0	— 24°8	— 29°6
16,58	83,42	— 30,7	— 30,8
20,55	79,45	— 27,2	— 30,6
32,68	67,32	— 19,1	— 26,1
42,43	57,57	— 15,1	— 21,6
75,10	24,90	— 2,0	— 0,6

L'étude thermique que nous venons de faire montre donc que les sulfure, séléniure et tellurure de phényle sont deux à deux isomorphes; elle fait du même coup ressortir les analogies des métalloïdes correspondants. On pourrait ajouter que la parenté plus intime du soufre et du sélénium est en même temps mise en évidence, car la courbe de fusion des mélanges de sulfure et de séléniure se confond presque avec le fuseau reliant les deux points figuratifs des corps purs, fuseau qui caractérise généralement les mélanges de deux corps dont l'isomorphisme est le plus accentué au double point de vue cristallographique et chimique.

langes contenant de l'oxyde de phényle. — A l'oxygène correspond l'oxyde de phényle incapable de donner une inue de cristaux mixtes avec les sulfure, séléniure et tell correspondants.

$(C^6H^5)^2O$	$(C^6H^5)^2S$	Solidif. comm.	Solidif. fin.	OBSERVATI
3,16 %	96,84 %	— 22°7	— 26,9	arrêt à — 31°
7,40	92,60	— 25,1	— 27,6	
8,69	91,31	— 25,6	— 27,8	arrêt eutectiq
12,5	87,50	— 27,0	— 27,8	id.
13,3	86,70	— 27,6	— 27,6	eutectique
14,28	85,72	— 26,8	— 27,8	arrêt eutectiq
20,21	79,79	— 20,9	— 27,6	id.
22,82	77,18	— 19,1	surfusion	id.
30,45	69,55	— 14,1	surfusion	id.
47,10	52,90	— 2,6	— 30	limite d'eute
74,08	25,92	+ 14,3	+ 4,4	

Dans les mélanges d'oxyde et de sulfure, que nous avons particulièrement étudiés, il existe une très large lacune d série des cristaux mixtes. L'isodimorphisme des deux organ

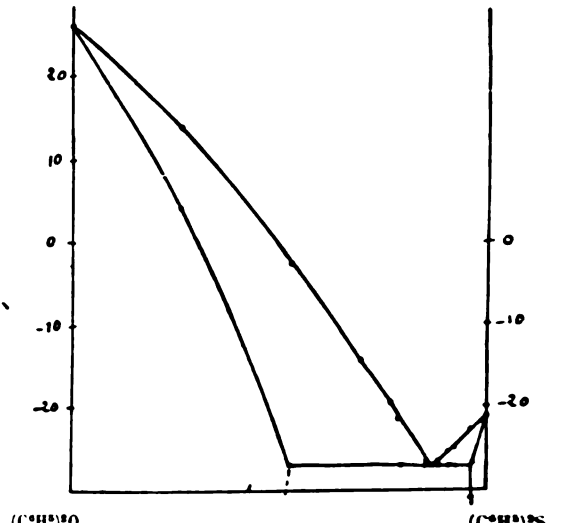


Fig. 3.

talliques est caractérisé par deux séries de cristaux contenan uns 4,5 0/0 au plus d'oxyde de phényle, les autres 53 0/0

de sulfure. Les cristaux limites de ces deux séries peuvent constituer un mélange eutectique fondant à -27°,7, dont la composition globale est de 86,7 0/0 de sulfure contre 13,3 0/0 d'oxyde, et qui souvent reste en surfusion jusqu'aux environs de -32°,8.

On trouvera tous les autres éléments de la courbe de fusion précisés dans le tableau ci-joint :

La courbe 3 est la traduction graphique de ces nombres.

L'ensemble des résultats de l'analyse thermique est ainsi en plein accord avec les propriétés chimiques dans la détermination des rapports qui lient entre eux les métalloïdes trivalents, et il est à penser que son emploi pourrait être avantageusement généralisé.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 146. — Contribution à l'étude des oxydes d'uranium, par MM. ŒCHSNER de CONINCK et A. RAYNAUD.

(19.11.1912)

Nous nous sommes proposé d'étudier l'action du méthanol sur le formiate d'uranium. A cet effet, quelques décigrammes de ce sel ont été placés dans une fiole et recouverts d'une couche de méthanol pur de 2 centimètres. La fiole a été exposée en lumière diffuse du 17 juillet au 19 octobre 1912. A ce moment, on voyait une masse brune homogène, d'aspect velouté, qui s'était déposée au fond de la fiole. Nous avons pris la réaction de l'alcool surnageant, qui était devenue fortement acide, acidité due à la présence de l'acide formique, ainsi que nous l'avons vérifié.

La masse brune était constituée par de l'oxyde uraneux.

Pour expliquer cette réaction, nous avons supposé que, tout d'abord, le formiate d'uranium avait réagi avec 1 moléc. d'eau de cristallisation :

$$\left.\begin{matrix}CHO.O\\CHO.O\end{matrix}\right\rangle UO^2 + H^2O = UO^3 + 2(CHO.OH)$$

L'anhydride uranique, ainsi formé, se trouvant en milieu réducteur, avait peu à peu passé à l'état d'oxyde uraneux. Nous pensons que cette réduction peut se formuler :

$$CH^2O + UO^3 = UO^2 + CH^2O^2$$

Car il nous parait évident qu'à la lumière et pendant 3 mois

une partie du méthanol, au moins, a été transformée

a s recueilli l'oxyde uraneux et nous l'avons lavé à ue, jusqu'à disparition du méthanol qui l'imprégnait. Nous desséché à 100°, pendant 4 heures, puis calciné dans un creuset de platine ouvert. Au rouge naissant, la couleur brune disparait et l'oxyde devient noir foncé. La masse a été portée au rouge sombre, puis au rouge vif; l'opération a duré 26 minutes. L'absorption de l'oxygène de l'air était manifeste.

L'oxyde calciné a été introduit dans une nacelle de porcelaine bien desséchée et la réduction a été opérée au rouge dans un courant d'hydrogène pur.

Expérience I.

	gr
Poids de l'oxyde calciné à l'air.....	0,1782
Poids de l'eau entraînée.....	0,0057

On sait que l'oxyde uraneux peut se transformer à l'air, par calcination, en oxydes intermédiaires :

$$3UO^2 + 2O = U^3O^8$$

$$4UO^2 + 2O = U^4O^{10}$$

Ces deux oxydes se laisseront réduire par H, au rouge :

(1) $$U^3O^8 + H^4 = 2H^2O + 3UO^2$$

(2) $$U^4O^{10} + H^4 = 2H^2O + 4UO^2$$

Or, si l'on calcule la quantité d'eau fournie par la réaction (2), on trouve 0gr,00576, C'est le nombre que nous avons trouvé dans l'expérience I.

Expérience II.

	gr
Poids de l'oxyde calciné.....	0,2138
Poids de l'eau entraînée.....	0,0070
Le calcul indique pour le poids de l'eau provenant de la réduction.....	0,0069

L'oxyde U^4O^{10} existe donc et prend naissance dans la calcination de la modification brune de l'oxyde uraneux. Nous rappelons que son existence avait été mise en doute par certains auteurs. Il est intéressant aussi, parce qu'il représente le véritable *anhydride peruranique*, car

$$U^4O^{10} = 2(U^2O^5)$$

N° 147. — Sur le mécanisme de la fermentation alcoolique (2e communication); par M. A. LEBEDEFF.

(2.10.1912)

L'année passée, j'ai publié ici même une note (1) sur le mécanisme de la fermentation alcoolique, dans laquelle j'ai pu démontrer que, pendant la fermentation du glucose, du lévulose et de la dioxyacétone, le même éther biphosphoré de l'hexose se formait et j'ai émis la supposition que le même éther aurait dû se produire pendant la fermentation de l'aldéhyde glycérique.

Les expériences que j'ai faites sur ce sujet en collaboration avec M. N. Griaznoff, et qui doivent paraître dans les *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, ont montré que l'aldéhyde glycérique pouvait être fermentée par le suc de macération, préparé d'après ma méthode, tel qu'il était, c'est-à-dire *sans formation préalable de l'éther phosphoré*.

En outre, nous avons constaté que le suc de macération peut transformer l'aldéhyde acétique en alcool.

Ces faits m'obligent à modifier le schéma de la fermentation alcoolique proposé par moi l'année passée pour le mettre en accord avec les faits nouveaux.

$$1)\ 4\,\overset{\text{Ald. glyc.}}{C^6H^{12}O^6} = 4\,\overset{\text{Dioxyac.}}{C^3H^6O^3} + 4\,C^3H^6O^3$$

$$2)\ 4\,\overset{\text{Ald. glyc.}}{C^3H^6O^3} - 4\,H^2 = 4\,C^3H^4O^3$$

$$3)\ 4\,C^3H^4O^3 = 4\,C^2H^4O + 4\,CO^2$$

$$4)\ 4\,C^2H^4O + 4\,H^2 = 4\,C^2H^6O$$

$$2')\ 4\,\overset{\text{Dioxyac.}}{C^3H^6O^3} + 4\,RHPO^4 = 4\,C^3H^5O^2RPO^4 + 4\,H^2O$$

$$3')\ 4\,C^3H^5O^2RPO^4 = 2\,C^6H^{10}O^4(RPO^4)^2$$

$$4')\ 2\,C^6H^{10}O^4(RPO^4)^2 + 4\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + 4\,RHPO^4$$

$$5)\ 2\,\overset{\text{Ald. glyc.}}{C^6H^{12}O^6} = 2\,C^3H^6O^3 + 2\,\overset{\text{Dioxyac.}}{C^3H^6O^3},\ \text{etc.}$$

Les recherches importantes de Neuberg et de ses élèves (2) sur la décomposition de l'acide pyruvique en absence du sucre par une

(1) *Bull.* 4, t. 9, p. 953; 1911; *C. R.*, t. 153, p. 133, 1911; *D. ch. G.*, t. 44, p. 2913; 1911.

(2) *Bioch. Z.* Une série de mémoires en 1911 et 1912.

diasta a levure « carboxylase », en acide carbonique et alc ique, et de Neubauer et Fromherz (1) sur la décom- posi acides aminés en présence du sucre ainsi que de Wie) sur le mécanisme des oxydations catalytiques en absence de l'oxygène permettent d'expliquer la décomposition de l'aldéhyde glycérique en CO^2 et alcool de la manière suivante :

$$1)\ CH^2OHCHOHCOH - H^2O = CH^2C(OH)COH\ (3)$$

$$2)\ CH^2C(OH)COH + H^2O = CH^2C(OH)CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\ (4)$$

$$3)\ CH^2C(OH)CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases} - H^2 = CH^3COCOOH$$

$$4)\ CH^3COCOOH = C^2H^4O + CO^2\ (5)$$

$$5)\ C^2H^4 + H^2 = C^2H^6O$$

Les (3) et (5) sont probablement les réactions dites conjuguées (gekoppelte Reaktionen).

Les expériences préliminaires sur la fermentation de l'aldéhyde pyruvique que j'ai faites avec le suc de macération et dont je rendrai compte dans la communication suivante m'ont montré qu'elle était fermentescible, de sorte que cette manière de voir ait une forte chance de devenir exacte; autrement faudra-t-il en chercher une autre....

En tout cas, il est bien plus facile d'expliquer la fermentation directe de l'aldéhyde glycérique que d'un hexose.

(1) *Z. f. physiol. Ch.*, t. **70**, p. 326 ; 1911.

(2) *D. ch. G.*, t. **45**, p. 2606 ; 1912.

(3) Neuberg et Kerb (*Z. f. Garungsphys.*, t. **1**, p. 114 ; 1912) admettent aussi que l'aldéhyde pyruvique est un produit intermédiaire de la fermentation alcoolique, mais ils proposent une tout autre explication que moi, à savoir, que l'aldéhyde pyruvique donne, par la transformation de Cannizaro, de la glycérine et de l'acide pyruvique, qui réagissent ensuite entre eux avec formation d'acide carbonique et d'alcool.

$$1)\quad 2CH^3 = C(OH) - COH + 2H^2O \begin{cases} \nearrow CH^3 = C(OH) - COOH \\ \searrow CH^2OH - CH.OH - CH^2OH \end{cases}$$

$$2)\quad C^3H^4O^3 + C^3H^8O^3 = 2\,CO^2 + 2\,C^2H^5OH.$$

(4) Meisenheimer admet l'existence en solution aqueuse de l'aldéhyde pyruvique monomoléculaire hydratée (*D. ch. G.*, t. **45**, p. 2637 ; 1912.

(5) Trillat et Sauton (*C. R.*, t. **146**, p. 996 ; 1908) ; Kostytscheff (*D. ch. G.*, t. **45**, p. 1289 ; 1912). — D'après Neuberg et Kerb l'aldéhyde acétique dans les expériences de Kostytscheff ne provient pas du sucre, mais des produits de la dégradation des matières albuminoïdes de la levure pendant l'autolyse (*Bioch. Z*, t. **43**, p. 494 ; 1912).

En ce qui concerne la fermentation directe de la dioxyacétone, admise par Buchner et Meisenheimer, (1), elle est, d'après les recherches de Lebedeff (2), de Slator (3) et de Harden et Joung (4) très douteuse.

Il est vraie que l'aldéhyde glycérique fermente plus faiblement que la dioxyacétone (d'après les expériences de Buchner et Meisenheimer (5) 25 0/0 au plus en peuvent être fermentés, d'après les miennes et Griaznoff 50 0/0), mais il faut tenir compte de ce fait que l'aldéhyde glycérique obtenue synthétiquement (6) est racémique, il faudrait donc s'attendre à ce qu'une moitié seulement en soit fermentée.

Je me réserve de continuer les recherches.

N° 148. — Sur le dosage du phosphore dans la lécithine ; par M. P. FREUNDLER.

(20.11.1912)

Parmi les méthodes qui ont été proposées pour doser le phosphore dans la lécithine, l'une des plus précises est celle que M. Bordas a décrite il y a un certain nombre d'années (*C. R.*, t. **134**, p. 1592).

Je rappellerai que cette méthode consiste en ceci : on saponifie la lécithine par la soude alcoolique, on précipite les acides gras supérieurs par addition d'acide nitrique à la solution préalablement débarrassée de l'alcool par distillation, puis on évapore la liqueur nitrique filtrée et on oxyde ensuite le résidu par le permanganate et l'acide nitrique, suivant les prescriptions de M. Marie (*Bull.* (3), t. **44**, p. 23); le phosphore est précipité par la liqueur molybdique, et pesé, comme d'habitude, à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Au point de vue pratique, ce procédé est un peu compliqué et présente quelques difficultés ; notamment, la dissolution du résidu salin dans l'acide nitrique, en vue de l'oxydation permanganique, est assez malaisée. Aussi ai-je cherché à simplifier le mode d'attaque et j'y suis arrivé en traitant directement la lécithine par

(1) *D. ch. G.*, t. **43**, p. 1773; 1910 et **45**, 1633; 1912.
(2) *Loc. cit.*
(3) *D. ch. G.*, t. **45**, p. 43; 1912.
(4) *Bioch. Z.*, t. **40**, p. 458; 1912.
(5) *Loc. cit.*, p. 1779.
(6) Wohl, *D. ch. G.*, t. **31**, p. 1796, 2304, Wohl et Neuberg, t. **33**, p. 3095, 1900.

l'acide nitrique fumant (1). Il ne me semble pas inutile de décrire ici le mode opératoire que j'ai adopté et qui m'a donné de bons résultats.

La lécithine (de 2 à 3 gr. suivant la richesse en phosphore), est introduite dans une fiole d'attaque de 500 cc., fermée par un petit entonnoir. On ajoute 50 cc. d'acide nitrique fumant, puis on chauffe progressivement au bain-marie ; la substance s'attaque très régulièrement, sans formation notable de mousse ; au bout de 2 à 3 heures de chauffage, la réaction s'arrête et la liqueur prend une couleur jaune pâle; elle renferme d'ailleurs encore de la matière organique. Pour achever l'oxydation, on ajoute 25 à 30 cc. d'eau (la solution reste limpide ou devient à peine opalescente dans le cas de lécithines pauvres), puis, sans refroidir, on projette par portions de 1 gr. environ, et en agitant, de 25 à 35 gr. de permanganate finement pulvérisé ; la coloration violette produite par les dernières portions persiste pendant plusieurs minutes; en outre, toute odeur d'acide gras volatil a disparu complètement. L'oxydation étant terminée, on dilue à 150-200 cc., on redissout le bioxyde de manganèse précipité au moyen du nitrite de sodium concentré, on évapore à sirop pour chasser l'excès d'acide, on reprend par 60-80 cc. d'eau, et *sans filtrer*, on précipite par la liqueur molybdique (150 à 200 cc.), dans les conditions habituelles, en présence de nitrate d'ammoniaque. Le dosage est ensuite achevé à la manière ordinaire.

J'ai vérifié que, dans ces conditions, et malgré la quantité assez forte des sels alcalins et manganeux, la précipitation du phosphomolybdate est pratiquement complète; on éliminera facilement le manganèse en lavant le précipité par décantation, avec environ 500 cc. de nitrate d'ammonium à 7.5 0/0.

Voici quelques chiffres qui permettront de se rendre compte de la précision que comporte le procédé : une lécithine, purifiée par l'intermédiaire du chlorocadmiate, a donné 3.78 0/0 de P ; le même produit, analysé par la méthode au nitrate, titrait 3.80 0/0. Un produit commercial a fourni, par la méthode de M. Bordas, 3,00 0/0, et par le procédé à l'acide fumant, 3,02 0/0. Enfin, une lécithine pauvre a donné les chiffres 2.16, 2,16 et 2,19 0/0, pour des prises d'essai de $1^{gr},9$, $2^{gr},6$ et $1^{gr},3$. Les résultats sont donc très concordants et suffisamment exacts, surtout qu'il s'agit ici de

(1) M. Fleurent a employé le même réactif pour le dosage du phosphore dans certaines substances alimentaires, mais il achève l'oxydation au moyen de l'acide sulfurique et du mercure. (*Bull.* [3], t. 33, p. 102).

[illegible]

6 — Le dosage de [illegible] par M. Philippe MALTEZIN

[illegible]

qui n'y subissent ni condensation ni décomposition ». Ce sont deux des grandes lois dites *cryoscopiques* où l'on voit :

1° Qu'il existe un rapport entre l'abaissement du point de congélation et la concentration ;

2° Que l'abaissement moléculaire, c'est-à-dire, en définitive, le point de congélation, ne varie pas pour un même dissolvant, avec la nature des substances organiques dissoutes.

Il suit évidemment de ces deux lois que le point de congélation d'un liquide sera d'autant plus bas qu'on y dissoudra un poids plus grand de substance et inversement : le coefficient de solubilité d'un corps déterminé, dans un solvant donné, sera d'autant plus faible que ce dernier sera à une température plus basse.

Nous appuyant sur l'ensemble de ces considérations, nous avons établi une méthode *simple* et *rapide* de dosage de l'acide tartrique total que nous opérons comme suit :

22 cc. de vin sont placés dans une fiole conique que l'on chauffe de manière que la flamme du brûleur soit arrêtée à environ 3 centimètres du fond par une toile métallique fine, réalisant ainsi un véritable bain-marie d'air chaud ; ce qui a pour double effet d'éviter toute décomposition de matières organiques ainsi que le bris de la fiole.

Cette dernière est enfin reliée à un petit réfrigérant de manière à produire la distillation des corps volatils.

On reconnaît là notre méthode de dosage des acides volatils totaux.

La distillation est poussée de manière que 20 cc. distillent ; il ne reste donc que 2 cc. dans la fiole qui renferme à ce moment tous les corps fixes y compris l'acide tartrique libre et combiné.

Cette opération réalise la première condition de l'insolubilisation des corps dans un solvant donné : la *concentration*.

Laissant alors refroidir la fiole conique, nous ajoutons dans celle-ci : 1 cc. d'une solution de KBr à 10 0/0 et 40 cc. environ de mélange éthéro-alcoolique à volumes égaux (éther 65°, alcool 90°). Cette manœuvre n'a pas pour but de transformer tout l'acide tartrique en bitartrate, comme dans la méthode habituelle, mais seulement de favoriser la précipitation comme nous l'avons vérifié (1).

On prépare ensuite un mélange réfrigérant formé de : eau, nitrate ammoniaque, poids égaux ; et on y plonge la fiole conique

(1) Nous avons reconnu, au cours de nos dernières expériences que l'addition de KBR à 10 0/0 est inutile.

pendant 15-20 minutes. Dans ces conditions, tout l'acide tartrique s'insolubilise, soit sous forme de crème de tartre, soit de cristaux d'acide tartrique et il ne reste plus qu'à terminer comme d'ordinaire en filtrant le contenu de la fiole sur un filtre sans pli, lavant 2 ou 3 fois au mélange éthéro-alcoolique, puis introduisant dans la fiole le filtre avec 40 cc. d'eau distillée tiède, 5 à 10 gouttes de phtaléine et titrant finalement à la soude N/10. Le résultat est donné par :

$x = n \times 0{,}29 \times 1{,}53$ soit : $n \times 0{,}443$, qui donne l'*acide tartrique total en grammes par litre*.

L'opération demande au total *une heure* au lieu des trois jours de l'ancienne méthode. L'acidité volatile et l'alcool peuvent être dosés, comme nous l'avons montré ailleurs, sur le produit de la distillation.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

De l'action synthétisante de l'émulsine dans l'alcool éthylique. Obtention de l'éthylglucoside β à l'état cristallisé ; Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL (*C. R. Soc. biol.*, p. 1004-1005 ; 6.1912). — Si on dissout 20 gr. de glucose pur anhydre dans 2 litres alcool à 85 0/0, et si, après addition de 5 gr. d'émulsine, on agite constamment à 15-18° pendant 10 jours, on engendre de l'éthylglucoside-β. Pour le séparer, on filtre, on évapore sous pression réduite ; on reprend le résidu par l'éther acétique sec (qui dissout le glucoside mais non le glucose). On évapore l'éther acétique ; on reprend par l'acétone pure, anhydre à froid. La cristallisation de cette liqueur acétonique se fait lentement : on obtient des aiguilles blanches, hygroscopiques d'éthylglucoside β. L'émulsine peut hydrolyser ce produit β ; elle n'hydrolyse pas le produit α. L'émulsine engendre ce produit β, elle n'engendre pas le produit α. ARTHUS.

Etude quantitative des spectres d'absorption de l'oxyhémoglobine et de l'hémoglobine réduite dans l'ultra-violet ; V. HENRI et R. WURMSER (*C. R. Soc. biol.*, p. 1039-1042 ; 6.1912). — La bande γ de Soret a son maximum pour $\lambda = 4144$ pour l'oxyhémoglobine et pour $\lambda = 4308$ pour l'hémoglobine réduite. Il n'existe pas

de bande γ' aux environs de 3300. La bande δ qui a son centre vers $\lambda = 2788$ est plus faible que la bande γ. A partir de $\lambda = 2435$, l'oxyhémoglobine et l'hémoglobine absorbent très fortement les rayons ultra-violets extrêmes. L'étude comparative des sol. d'oxyhémoglobine crist., des globules laqués et du sang total dilué montre que pour la bande γ la présence du sérum ne modifie pas du tout les valeurs du coefficient d'absorption; pour les bandes δ et l'ultraviolet extrême, la présence du sérum modifie l'absorption. On peut déterminer quantitativement la concentration de sol. d'oxyhémoglobine et d'hémoglobine par la méthode spectrographique sur le sang total dilué, en faisant des comparaisons pour les régions comprises entre $\lambda = 4400$ et $\lambda = 3800$. La précision égale celle de la méthode spectrophotométrique et la sensibilité est beaucoup plus grande. ARTHUS.

Sur le sucre combiné ou virtuel du sang; **R. LÉPINE** et **BOULUD** (*C. R. Soc. biol.*, p. 1064-1065; 6.1812).

Action de la bile sur les matières protéiques; **H. ROGER** (*C. R. Soc. biol.*, p. 1085-1087; 6.1912).

Sur une épidémie primitivement méconnue; **F. MALMÉJAC** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 539-542; 6.1912).

Sur la présence de l'arbutine dans les feuilles de Grevillea robusta (Protéacées); **Em. BOURQUELOT** et **A. FICHTENHOLZ** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 425-430; 4.1912). — Trois espèces de Protéacées : *banksia integrifolia*, *hakea suaveolens* et *grevillea robusta* renferment des principes glucosidiques hydrolysables par l'émulsine; de la dernière espèce, on peut isoler de l'arbutine sans mélange de méthylarbutine. M. SOMMELET.

Présence de l'amygdonitrile-glucoside dans le Photinia serrulata Lindl; **H. HÉRISSEY** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 574-577; 6.1912).

Sur la présence du manganèse dans la série animale; **G. BERTRAND** et **F. MEDIGRENANU** (*C. R.*, t. **155**, p. 82; 7.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 857).

Sur la production du lévulose par voie biochimique; **A. FERNBACH** et **M. SCHOEN** (*C. R.*, t. **155**, p. 84; 7.1912). — Un ba-

cille anaérobie, le gommobacter, ensemencé sur un bouillon de culture contenant du saccharose, donne une gomme qui par hydrolyse se transforme en lévulose. Le gommobacter ne donne de gomme qu'aux dépens du saccharose; il ne construit cette *lévulane* qu'à partir du sucre lui-même, il ne peut l'édifier ni avec le sucre interverti, ni avec le glucose, ni avec le lévulose. Le gommobacter fournit donc un procédé facile d'extraire le lévulose de la mol. de saccharose. E. TERROINE.

Influence de la matière azotée sur la production d'acétate d'éthyle dans la fermentation alcoolique; E. KAYSER (*C. R.*, t. **155**, p. 185; 7.1912). — Certaines levures à voile produisent de l'acétate d'éthyle sur les sol. sucrées. Expérimentant sur deux espèces de ces levures, l'auteur recherche l'influence de l'aliment azoté sur la production de l'acétate d'éthyle. Dans tous les cas c'est l'azote albuminoïde qui vient en tête; pour les autres formes d'azote (N de peptone, N ammoniacal, asparagine, leucine et glycocolle) les deux levures étudiées — l'une isolée d'une mélasse de canne, l'autre de l'ananas — se comportent différemment. Les oxydases de ces levures ont donc des activités différentes.

E. TERROINE.

Recherche et dosage des plus petites quantités de fluor dans les minerais, les eaux et les tissus vivants; A. GAUTIER et **P. CLAUSMANN** (*C. R.*, t. **154**, p. 1469; 6.1912). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 787 et 872).

Dosage simultané du chlore, du brome et de l'iode; F. SARVONAT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 494; 5.1912).

Sur le dosage des sulfates en solution, par la volumétrie physico-chimique; A. BRUNO et **P. TURQUAND d'AUZAY** (*C. R.*, t. **154**, p. 984; 4.1912). La méthode des conductibilités, appliquée au dosage des sulfates dans les vins manque de certitude, au moins dans sa technique actuelle, qui emploie uniquement la baryte comme agent de réaction. M. SOMMELET.

Application des méthodes de volumétrie physico-chimique au dosage des éléments de l'eau; J. DIENERT et **A. GUILLERT** (*C. R.*, t. **154**, p. 1504; 6.1912). — Par voie de volumétrie physico-chimique, selon la méthode de Dutoit, on peut doser très exactement CaO, SO^4H^2 et MgO dans les eaux naturelles.

M. SOMMELET.

Sur la séparation du fer et du titane ; F. BOURION (*C. R.*, t. **154**, p. 1229 ; 5.1912). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 628.

Dispositif spécial pour la recherche de l'azote à l'aide de la chaux sodée ; L. DANZEL (*C. R. Soc. biol.*, p. 644-645 ; 4.1912). — Le tube à essai destiné à recevoir le produit à analyser et la chaux sodée est surmonté d'un bouchon muni d'un tube ouvert de petit diamètre, long de 6 à 8 cm. environ et recourbé 2 fois. A l'extrémité, débordant légèrement dans un tube à essai, on introduit une bandelette de papier de tournesol rose humide ; à l'autre extrémité libre, on introduit une seconde bandelette de papier filtre imbibé de réactif de Nessler incolore et récemment préparé.

ARTHUS.

Cires d'abeille et de Carnauba. Méthode d'analyse, dosage des hydrocarbures étrangers; Al. LEYS (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 577-588; 6.1912).

Sur la réaction d'identité de la teinture d'aloès ; H. HÉRISSEY (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 393-396; 4.1912).

Essai des préparations de cola; G. MEILLÈRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 438-440; 4.1912).

Sur un nouveau densivolumètre à niveau applicable à la détermination rapide de la densité des solides : minéraux et produits industriels ; J. ESCARD (*C. R.*, t. **154**, p. 1242; 5.1912).

Aréomètre à immersion totale sans correction capillaire ; A. BERGET (*C. R.*, t. **154**, p. 1294; 5.1912).

Appareil pour la distillation rapide du mercure dans le vide; L. DUNOYER (*C. R.*, t. **154**, p. 1344 ; 5.1912).

Appareil destiné à faciliter la préparation des ampoules dans les pharmacies; H. REDDÉ (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **5**, p. 396-399; 4.1912).

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Thouzellier, Dir.), 4, rue du Bouloi. — 21.12.1912 (C.)

LISTE DES MEMBRES

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

POUR L'ANNÉE 1912

Président :

M. HANRIOT

Vice-Présidents :

ESGREZ.
LAIRE.

MM. MAQUENNE.
POULENC.

Secrétaire-Général :

ALEUR.

Secrétaire :

M. HÉBERT.

Trésorier :

M. CHENAL.

Membres du Conseil :

MM. G. BERTPAND.
PASCALIS.
A. GAUTIER.
DELÉPINE.
LINDET.

MM. HALLER.
MOUREU.
ANDRÉ.
DE LAIRE.
LE CHATELIER.

MM. BÉHAL.
URBAIN.
BLAISE.
TIFFENEAU.
FREUNDLER.

Membres du Conseil non résidents :

MM. GUNTZ.
LEO VIGNON.
SENDERENS.

MM. DE FORCRAND.
GRIGNARD.
RIVALS.

MM. BUISINE.
BARBIER.
VÈZES.

Trésorier honoraire :

M. PETIT.

COMPOSITION DES COMMISSIONS

Le Président et le Secrétaire général font partie, de droit, de toutes les commissions. Le Secrétaire fait partie des Commissions d'impression et de la bibliothèque.

Commission d'impression.

MM. André, Béhal, Bertrand, A. Gautier, Lindet et Maquenne.

Commission des finances.

MM. Béhal, Freundler, Meunier et Poulenc.

Commission des prix.

MM. Maquenne, Urbain, Haller, Auger, de Laire et Moureu.

Commission de la bibliothèque et des archives.

MM. Lindet et Riban.

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date de la donation.		
1888.	**Silva** (R. D.), a légué à la Société chimique **sa bibliothèque** et tous ses biens.	
1894.	**Rigout,** docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente annuelle de 1,200 fr.	
1890.	Les exposants de la classe 49 de l'Exposition universelle de 1889.	8
1880.	**Solvay et Cie**, manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1
1894.	**Solvay et Cie**, à Dombasle-sur-Meurthe	10
1880.	**Compagnie de Saint-Gobain**, 1, Place des Saussaies, à Paris.	1
1894.	**Compagnie de Saint-Gobain**, 1, Place des Saussaies, à Paris.	5
1894.	**Perret** (Michel), administrateur de Saint-Gobain, à Paris.	5
1894.	**Engel** (Alfred), à Mulhouse (Alsace).	5
1880.	**Menier**, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé)	5
1894.	**Menier**, à Paris.	2
1880.	**Poirrier**, sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5
1894.	**Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis**	5
1894.	**Scheurer-Kestner**, sénateur, à Paris.	5
1894.	**Fabrique de produits chimiques de Thann** (Alsace). . .	2
1894.	**Scheurer-Lauth et Cie**, à Thann (Alsace).	2
1894.	**Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).	1
1894.	**Scheurer** (Oscar), à Thann (Alsace)	
1894.	**Kestner et Cie**, à Giromagny (Territoire de Belfort). . . .	1
1894.	**Fabriques de produits chimiques du Nord (Lille)**. . . .	3
1880.	**Kuhlmann** (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé).	1
1894.	**Gillet et fils**, à Lyon.	3
1894.	**Laire** (G. de), à Paris (décédé)	3
1894.	**Adrian et Cie**, à Paris.	1
1894.	**Banque de France**, à Paris.	2

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de membres, les noms des membres bienfaiteurs.

Date de la donation.		fr.
1894.	**Blanchisserie de Thaon** Vosges	2,000
1894.	**Chiris** Léon, sénateur, à Paris	2,000
1880.	**Compagnie des chemins de fer du Midi**, 54, boulevard Haussmann	2,000
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucauld	2,000
1894.	**Compagnie générale des produits chimiques du Midi**, à Marseille	2,000
1894.	**Coppet** de, à Nice	2,000
1894.	**Établissement Malétra**, à Petit-Quevilly (Seine-Inférieure)	2,000
1894.	**Favre** Eugène, à Mulhouse (Alsace)	2,000
1894.	**Fabrique de produits chimiques de Dieuze** (Alsace-Lorraine)	2,000
1894.	**Kletz** Victor	2,000
1894.	**Manufacture lyonnaise de matières colorantes**, à Lyon	2,000
1880.	**Péchiney et Cie**, manufacturiers à Salindres (Gard)	1,000
1894.	**Péchiney et Cie** (A.-R.), à Salindres (Gard)	2,000
1894.	**Péchiney et Cie** (A.-R.), à Salindres (Gard)	500
1881.	**Rigaud et Chapoteau**, 8, rue Vivienne	1,000
1894.	**Rigaud** de la maison R. et Chap., à Paris	2,000
1894.	**Schaeffer et Cie** à Pfastatt (Alsace)	2,000
1881.	**Schaeffer** (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace)	1,000
1894.	**Schaeffer** (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace)	2,000
1880.	**Alvergniat** décédé	1,000
1880.	**Armet-de-Lisle**, manufacturier, 15, rue Malher	1,000
1894.	**Reliquat des opérations du Comité 19 de l'Exposition** de Chicago	1,500
1894-1911.	**Herran**, 102, avenue de Villiers, Paris	8,500
1894.	**Blin et Blin**, à Elbeuf	1,000
1880.	**Chambre syndicale des produits chimiques**, place des Vosges, 9, à Paris	1,000
1894.	**Chambre syndicale des produits chimiques**, place des Vosges, 9, à Paris	1,000
1894.	**Coignet et Cie**, à Lyon	1,000
1894.	**Compagnie parisienne des couleurs d'aniline**, à Paris	1,000
1894.	**Compagnie générale du gaz**, à Paris	1,000
1880.	**Compagnie des salins du Midi**, 94, rue de la Victoire	1,000
1894.	**Couvreur frères**, à Paris	1,000
1880.	**Dalsace**, manufacturier, 6, rue Rougemont	1,000
1894.	**Deschamps frères**, à Vieux-Jeand'heurs (Meuse)	1,000
1880.	**Desmazures** (Camille), manufacturier, à Paris (décédé)	1,000
1894.	**Desmazures** (Gustave), manufacturier, 8, rue du Parc-Royal, à Paris	1,000
1894.	**Desmoutis, Lemaire et Cie**, à Paris	1,000
1894.	**Doix, Mulaton et Woef**, à Lyon	1,000
1880.	**Dollfus** (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	1,000
1880.	**Eichthal** (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins	1,000
1887.	**Fontaine**, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris	1,000
1894.	**Fumouze**, à Paris	1,000

Date de la donation.		
1894.	**Garnier et Cie**, à Lyon.	1
1880.	**Gibert**, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher. . .	1
1880.	**Grenet**, de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty . .	1
1894.	**Gros, Roman et Cie**, à Wisserling (Alsace).	1
1880.	**Guimet**, manufacturier, à Neuville-sur-Saône (Rhône). . .	1
1880.	**Gunzburg** (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris. . .	1
1880.	**Hachette**, libraire-éditeur (décédé)	1
1894.	**Hébré et Girault**, à Paris.	1
1881.	**Hentsch, Lutscher** et Cie, banquiers, 66, rue de la Chaussée d'Antin	1
1892.	**Holtzer** (Marcel), aciérieux d'Unieux (Nièvre).	1
1894.	**Koechlin frères**, à Mulhouse (Alsace).	1
1894.	**Lambiotte** (Georges), à Prémery (Nièvre).	1
1894.	**Le Bel** (Achille).	1
1894.	**Levainville et Cie**, à Paris.	1
1894.	**Marchéville-Daguin et Cie**, à Paris.	1
1880.	**Masson** (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris	1
1894.	**Masson** (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1
1894.	**Mante, Legré et Cie**, à Marseille.	1
1894.	**Max frères**, à Paris.	1
1894.	**Mines de Bouxwiller**, à Laneuveville-devant-Nancy . . .	1
1894.	**Origet et Destreicher**, à Paris	1
1894.	**Pharmacie Centrale de France**, à Paris.	1
1895	**Petit** (A.), trésorier de la Société chimique, à Paris . . .	1
1894.	**Périer-Lefranc**, à Paris.	1
1894.	**Pilon frères et Buffet, à** Nantes.	1
1887.	**Poulenc frères**, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1
1894.	**Poulenc frères**, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1
1894.	**Raffinerie Say**, à Paris.	1
1894.	**Renard, Corron, Bonnet et Cie**, teinturiers, 8, rue Lafont, à Lyon	1
1894.	**Schlumberger** (Théodore), à Mulhouse (Alsace).	1
1894.	**Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis**, à Paris	1
1894.	**Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche** (Nord).	1
1894.	**Steiner** (Charles), à Ribeauvillé (Alsace).	1
1875.	**Suilliot** (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie. . . .	1
1894.	**Suilliot** (H.), 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.	1
1894.	**Usines de produits chimiques de Hautmont** (Nord). . .	1
1894.	**Weiss Fries**, à Kingersheim (Alsace).	1
1894.	**Brasserie de Tantonville**.	
1894.	**Lesieur, Desmarais frères**, 71, avenue du Bois de Boulogne, Paris	
1894.	**Deutsch** (les fils de A.).	
1894.	**Fenaille et Despeaux**, à Paris.	

Date de la donation.		fr.
1894.	**Grands Moulins de Corbeil**	500
1894.	**Guichard**, sénateur, à Paris	500
1894.	**Lacroix et Cie** (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord)	500
1894.	**Linet** (P.), à Paris	500
1894.	**Marnas** (J.-A.), à Thurins (Rhône)	500
1894.	**Marquet**, à Paris	500
1894.	**Société Lestaque**, à Marseille	500
1894.	**Borax Company**, à Maisons-Laffitte	500
1895.	**Duclos**, frères, fabricants de produits chimiques, à Marseille	500
1894.	**Prince** (Amédée), à Paris	200
1894.	**Tancrède**, à Paris	200
1894.	**Bardot**, à Paris	100
1894.	**Berthier**, à Paris	100
1894.	**Stamm**, chimiste, à Wesserling (Alsace)	100
1909.	**Bouveault** (L.), a légué à la Société chimique sa Bibliothèque.	

MEMBRES D'HONNEUR

MM.

Arrhénius, professeur à l'Université de Stockolm (Suède).
Baeyer (von), professeur à l'Université de Munich (Allemagne)
Ciamician, professeur à l'Université de Bologne (Italie).
Fischer (E.), professeur à l'Université de Berlin (Allemagne).
Guye (Ph. A.), professeur à l'Ecole de Chimie de Genève (Suisse).
Henry (L.), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
Istrati, professeur à l'Université de Bucarest (Roumanie).
Lieben, professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
Meldola, F. R. S., professeur au City and Guilds technical College de Londres, (Angleterre).
Paterno, professeur à la Faculté des sciences de Rome (Italie).
Ramsay (Sir William) F. R. S., professeur à l'University College de Londres (Angleterre).
Remsen, professeur à l'Université Johns Hopkins de Baltimore (U. S. A.).
Solvay, industriel à Bruxelles (Belgique).

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

(au 1er janvier 1912).

Siège de la Société : 44, Rue de Rennes, Paris.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT).

Date de l'admission.	MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ (1)
1907.	**Abouchacra**, pharmacien, place Hamidié, à Beyrouth (Syrie).
1911.	**Aboulenc** (J.), ingénieur-chimiste, 31, rue de la Fonderie, à Toulouse (Haute-Garonne).
1910.	**Abt** (G.), docteur ès sciences, préparateur à l'Institut Pasteur, 4, rue César-Franck, à Paris (15e).
1880.	**Adam** (Paul), Professeur à l'École Vétérinaire d'Alfort, Inspecteur général des établissements classés, 1, rue de Narbonne, Paris (7e).
1899.	**Adnet**, constructeur d'appareils pour les sciences, 26, rue Vauquelin, Paris (5e).
V 1873.	**Ador** (Émile), 53, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1895.	**Aguiar** (Alberto d'), docteur en médecine, professeur à l'École Polytechnique, rua da Restauraçaõ, 356, à Porto (Portugal).
1911.	**Agulhon** (H.), Dr ès sciences, préparateur à l'Institut Pasteur, 1, rue Montbrun, Paris (14e).
1883.	**Allain Le Canu** (Jules), 12, rue du Loing, Paris (14e).
1897.	**Aloy** (Jules-François), chargé du cours de chimie biologique à la Faculté de médecine, 22, Grande-Allée, à Toulouse (Haute-Garonne).
1907.	**Amouroux** (Gaëtan), licencié ès sciences, 5, rue Bayard, à Toulouse (Haute-Garonne).
1901.	**Ancel** (Louis), ingénieur des Arts et Manufactures, 91, boulevard Pereire, Paris (17e).
1909.	**Ancelle** (Raoul), 11 bis, rue Dulong, Paris (8e).
1864.	**Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).
1888.	**André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).

(1) Les membres à vie sont désignés par la lettre V, les membres d'honneur par la lettre H. Tout membre de la Société devient membre à vie en versant une somme de 400 francs en une ou deux annuités.

Date de l'admission.

1904. **André** (Emile), pharmacien de l'hôpital Beaujon, 208, rue du bourg-Saint-Honoré, Paris (8e).

V 1881. **André** (Gustave), professeur à l'Institut national agronom 140, boulevard Raspail, Paris (6e).

1907. **André** (Louis), pharmacien-major de 1re classe, hôpital milit Belvédère à Tunis (Tunisie).

1902. **Andreau** (Roland), directeur de la « Rose-City Chemical Produ à Rose City, Michigan (U. S. A.).

1904. **Ané** (Louis), licencié ès sciences, à Boulogne-sur-Gesse (Haut ronne).

V 1883. **Arata** (le Dr Pedro N.), director de la oficina química y pro de química à la Faculté de Médecine, 2221, rue Rivada Buenos-Ayres (République Argentine).

1897. **Argyropoulos** (Tassos D.), pharmacien de 1re classe, à Sm (Turquie).

1897. **Armingeat** (Pierre), 10 *bis*, rue Piccini, Paris (16e).

1863. **Arnaud**, professeur au Muséum national d'histoire naturelle, 6 de Buffon, Paris (5e).

V 1909. **Aron** (L.), étudiant, 14, rue Sainte-Sophie, Versailles (Seine-et-O

1908. **Arrivaut** (G.), préparateur à la Faculté des Sciences, 11, Tanesse, à Bordeaux (Gironde).

1899 **Arruda** (J.-B.) docteur en médecine, Ponte-Delgada, à St-Mi (Açores).

1908. **Arthus**, professeur à l'Université, 6, avenue Ed. Dapples, à sanne (Suisse).

1875. **Asselin**, 2, rue de Compiègne, Paris (10e).

1901. **Astre**, professeur à l'École supérieure de pharmacie à Montp (Hérault).

1894. **Astruc**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à M pellier (Hérault).

1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 33, bo vard Elisabeth, à Bucarest (Roumanie).

1907. **Aubouy**, pharmacien de 1re classe, chimiste principal au Labora municipal de Nîmes (Gard).

1888. **Auger** (V.), maître de conférences à la Faculté des Sciences, 25, Humboldt, Paris (14e).

1909. **Auzies** (J.), ingénieur chimiste, fabricant de produits chimiqu Soller (Iles Baléares).

H 1870. **Baeyer** (Adolf von), professeur à l'Université de Munich, Bavi

1906. **Bahari** (G. C.), chimiste, Sharch Sef-el-Dyn el Mehrani, Le (Egypte).

1884. **Bailhache**, 53 *ter*, route Nationale, à Viroflay (Seine-et-Oise).

1905. **Baillaud**, pharmacien de 1re classe, 14, rue de la Pomme, à Toul (Haute-Garonne).

1905. **Baldy**, docteur en pharmacie, pharmacien, à Castres (Tarn).

1905. **Ballard** (Pierre), pharmacien de 1re classe, 2, rue Aiguille Montpellier (Hérault).

1907. **Balta de Cela** (Joseph), professeur de chimie industrielle à l' supérieure d'industrie, à Tarrasa (Espagne).

Date de l'admission.

1902. **Barbe** (Frédéric), chimiste, 32, rue Gambetta, à Toulouse (Haute-Garonne).

1895. **Barbey**, pharmacien, à Flixecourt (Somme).

1879. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences, à Lyon (Rhône).

1903. **Barbieri** (Dr), 5, rue Chomel, Paris (7e).

1908. **Bardel** (Jean), pharmacien de 1re classe, à Divonne (Ain).

1896. **Bardin** (Jean), pharmacien-chimiste, 40, rue de l'Ecuyer, à Bruxelles (Belgique).

1883. **Bardot** (Ch.), ingénieur des arts et manufactures, 18, rue du Pilier, à Asnières-sur-Seine.

V 1860. **Bardy**, 32, rue du Général-Foy, Paris (8e).

1903. **Barillot** (L.), ingénieur-chimiste, poste restante, Vernier, près Genève (Suisse).

1909. **Barishac**, chimiste, 114, rue Sylvabelle, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1905. **Baron** (Emile), fabricant de savons, 5, boulevard Romieu, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1887. **Barral** (Dr Etienne), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 7, rue Boissac, à Lyon (Rhône).

1912. **Barre**, professeur au Lycée, à Saint-Quentin (Aisne).

1902. **Barreau**, pharmacien, à Mareuil-sur-Lay (Vendée).

1886. **Barruel**, chef de service à l'usine électrométallurgique, Saint-Jean-de-Maurienne (Savoie).

1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris (15e).

1888. **Barthe**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 6, rue Théodore-Ducos, à Bordeaux (Gironde).

1904. **Bataille** (Pierre), pharmacien, avenue de la Gare, à Perpignan (Pyrénées-Orientales).

V 1863. **Baubigny**, place Dupont, à Nemours (Seine-et-Marne).

1903. **Bauché** (Joseph), pharmacien de 1re classe, 39, rue Vaneau, Paris (7e).

1905. **Baud** (Emile), docteur ès sciences, maître de conférences de Chimie à la Faculté des sciences, 81, boulevard Chave, Marseille (Bouches-du-Rhône).

1910. **Bauer** (B.), 16, avenue du Trocadéro, Paris (16e).

1904. **Bauer** (E.), docteur ès sciences, 11 bis, rue Vauquelin, Paris (5e).

1896. **Baugé** (G.), pharmacien, à Villiers-sur-Marne (Seine-et-Oise).

1907. **Baume** (Georges), docteur ès sciences, privat-docent à l'Université, 44, quai des Eaux-Vives, à Genève (Suisse).

1910. **Bécamel** (G.), docteur en pharmacie, expert près les Tribunaux, à Uzès (Gard).

V 1886. **Béhal** (A.), membre de l'Académie de médecine, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

1907. **Beldeyron**, pharmacien, 18, rue d'Angoulême, Paris (11e).

1909. **Bellanger** (H.), fabricant de produits chimiques, 173, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.

1905. **Bellenot** (Gustave), professeur de chimie à l'Ecole de commerce de Neuchatel (Suisse).

V 1898. **Belugou** (Dr Guillaume), licencié ès sciences, pharmacien supérieur, 3, boulevard Victor-Hugo, à Montpellier (Hérault).

1909. **Beltzer** (Francis), ingénieur chimiste, 21, boulevard Bineau,

Date de l'admission.

Levallois-Perret (Seine).

1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5e).

1898. **Benker** (Camille), ingénieur-chimiste, 90, rue du Château, à Asnières (Seine).

1889. **Berg** (A.), professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).

1896. **Bergé** (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université, 122, rue de la Poste, à Bruxelles (Belgique).

1903. **Berger**, 3, rue de Valence, Paris (5e).

1902. **Bergevin** (Célestin), pharmacien de 1re classe, ancien interne des hôpitaux, à Chateaudun (Eure-et-Loir).

1894. **Berlemont** (C.), constructeur d'appareils de chimie, 11, rue Cujas, Paris (5e).

1908. **Bermond d'Auriac** (E. de), licencié ès-sciences, au château de Roquenaud, près Lavaur (Tarn).

1896. **Bernard**, ingénieur-chimiste, 86, rue d'Amsterdam, Paris (8e).

1905. **Bernard** (J.-P.-Lucien), préparateur à la Faculté de médecine, 53, rue Bonaparte, Paris (6e).

1902. **Bernardin** (Albert), pharmacien de 1re classe, rue des Chapeliers, à Toulouse (Haute-Garonne).

1910. **Bernstein** (G.), ingénieur-chimiste, 19, rue Lamartine, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

V 1886. **Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).

1904. **Berthaud** (J.), 10, rue de l'assaut, à Sèvres (Seine-et-Oise).

1900. **Berthelot** (Daniel), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 168, Boulevard Saint-Germain, Paris (6e).

1891. **Bertrand** (Gabriel), Professeur à la Faculté des Sciences, chef de service à l'Institut Pasteur, 25, rue Dutot, Paris (15e).

1901. **Besson**, ingénieur des Arts et Manufactures, 44, rue des Ecoles, Paris (5e).

1907. **Beys** (Constantin), 38, rue Mavromichalis, à Athènes (Grèce).

1904. **Bezie** (Eugène), pharmacien de 1re classe, 46, rue Desjardins, à Angers (Maine-et-Loire).

1874. **Bidet** (André), 96, boulevard Saint-Germain, Paris (5e).

1909. **Billy** (M.), préparateur à la Sorbonne, 15, rue Gambetta, à Bressuire (Deux-Sèvres).

1910. **Bimar** (H.), préparateur à la Faculté des Sciences, 220, boulevard Chave, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1899. **Binet du Jassonneix** (Armand), 3, rue Michelet, Paris (6e).

1898. **Bistrzycki**, professeur de chimie générale à l'Université, à Fribourg (Suisse).

1895. **Blaise** (E.-E.), maître de conférences à la Faculté des Sciences, 1, rue Victor Cousin, Paris (5e).

1896. **Blanc** (G.), 26, avenue Charles Floquet, Paris.

1899. **Blanchard**, pharmacien, 89, rue de Vanves, Paris (14e).

1907. **Blanchetière** (Dr A.), 2, rue du Lunain, Paris (14e).

1877. **Blarez** (Dr Charles), professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie, 3, rue Gouvion, à Bordeaux (Gironde).

Date de l'admission.

1903. **Bloch**, pharmacien-major des troupes coloniales, à l'Ecole d'application du service de santé militaire au Pharo, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1892. **Blondel**, 286, boulevard Raspail, Paris (14e).

1898. **Bodroux**, professeur à la Faculté des sciences, 51, rue des Feuillants, à Poitiers (Vienne).

1907. **Bœdtker** (Eyvind), maître de conférences à l'Université de Christiania (Norvège).

1903. **Bogert** (Marston Taylor), Columbia University, 116th Street et Amsterdam Avenue, New-York (U. S. A.).

1909. **Boileau**, pharmacien de 1re classe, à Lalinde (Dordogne).

1910. **Boiry**, étudiant en chimie, 49, rue de l'Hôtel-Dieu, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1905. **Bonaparte** (S. A. le Prince Roland), membre de l'Institut, 10, avenue d'Iéna, Paris (16e).

1906. **Bondouy**, ex-préparateur de chimie à l'Ecole de Rennes, pharmacien, à Connerré (Sarthe).

1906. **Bonet-y-Amigo** (Miguel), docteur ès-sciences, professeur de chimie organique à l'Université, Paseo de Gracia, n° 60, Barcelone (Espagne).

1907. **Bongrand** (Charles-Jacques), ingénieur-chimiste, 33, avenue du Parc Montsouris, Paris (14e).

1905. **Bontoux** (E.), directeur chimique des Etablissements Rocca, Tassy et de Roux, 14, rue Saint-Suffren, Marseille.

V 1905. **Bordas** (Dr), directeur des Laboratoires du Ministère des Finances, Prof. suppléant au Collège de France, 58, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6e).

1897 **Bordé** (Paul), ingénieur-opticien, 99, boulev. Haussmann, Paris (9e).

V 1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris (6e).

1905. **Bouchard** (Dr Georges), industriel, 21 *bis*, quai Gauthey, à Dijon (Côte-d'Or).

V 1868. **Bouchardat** (Gustave), membre de l'Académie de médecine, 108, boulevard Saint-Germain, Paris (6e).

1902. **Bouchetal de la Roche**, licencié ès sciences physiques, 40, rue Victor-Hugo, à Lyon (Rhône).

1907. **Bouchonnet** (A.), 3, rue Sivel, Paris (14e).

1906. **Boudet**, chimiste, à Fumel (Lot-et-Garonne).

1896. **Boudouard** (Octave), ex-préparateur au Collège de France, inspecteur des Etablissements classés, 23, rue Champlouis, à Corbeil (Seine-et-Oise).

1899. **Bougault**, pharmacien de l'hôpital Trousseau, rue Michel-Bizot, Paris (12e).

1904. **Boulez** (Victor), ingénieur-chimiste, 90, rue Caumartin, à Lille (Nord).

1907. **Boulud** (Raymond), pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Pothin, à Lyon (Rhône).

1896. **Bourcet** (Dr Paul), 103, avenue de Gravelle à Saint-Maurice (Seine).

1906. **Bourdet** (Louis), pharmacien, maison E. Thibault et Olive, 19, rue Saint-Léonard, à Nantes (Loire-Inférieure).

Date de l'admission.

1906. **Bourdier** (Léon), pharmacien de 1re classe, 13, rue Perdonnet, Paris (18e).

1886. **Bourgeois** (Ed.), 36, rue Jonruelle, Liège (Belgique).

V 1879. **Bourgeois** (Léon), Dr ès sciences, répétiteur à l'Ecole polytechnique, 1, boulevard Henri IV, Paris (4e).

1897. **Bourgeois** (Roger), directeur technique de la Société normande des dérivés du lait, à Putot-en-Bessin, par Bretteville-l'Orgueilleuse (Calvados).

1903. **Bourion**, agrégé, préparateur à la Faculté des sciences, 21, rue Vauquelin, Paris (5e).

1908. **Bourquelot** (E.), professeur à l'Ecole supérieure de Pharmacie, membre de l'Académie de médecine, 42, rue de Sèvres, Paris (7e).

1908. **Boutet**, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux, 114, rue de Provence, Paris.

1912. **Bouvet**, licencié ès-sciences, 3, rue Casimir Delavigne, Paris (6e).

1902. **Bouzat** (Albert), professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de Belfort, à Rennes (Ille-et-Vilaine).

1911. **Boyer** (G.), pharmacien de 1re classe, 7, rue du Val, à Provins (Seine-et-Marne).

1903. **Braemer** (Alfred), chimiste, 46, quai Jayr, à Lyon (Rhône).

1901. **Brenans**, pharmacien, 1, place Montrouge, Paris (14e).

1904. **Breteau**, pharmacien major, 276, boulevard Raspail, Paris (14e).

1880. **Brigonnet** père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).

1907. **Brindejonc** (S.), à Pleurtuit (Ille-et-Vilaine).

1891. **Brison** (J.), Ingénieur chimiste, 6, cours Marigny, à Vincennes (Seine).

1894. **Brissemoret**, chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 44, rue Poussin, Paris (16e).

1894. **Brissonnet**, licencié ès sciences, pharmacien de 1re classe, 70, boulevard Emile Augier, Paris (16e).

1892. **Brochet**, chef de Travaux à l'Ecole de physique et de chimie industrielles, 30, avenue des Gobelins, Paris (13e).

1905 **Brousse** (Amédée), pharmacien de 1re classe, à Figéac (Lot).

1908. **Bruneau** (P.), ex-chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 64, rue de la Rochefoucauld, Paris (9e).

1902. **Brunel**, 26, place de la Nation, Paris (12e).

1895. **Brunel**, ancien élève de l'Ecole polytechnique, directeur des mines d'Explosifs et de Produits chimiques, à Billy-Berclau (Pas-de-Calais).

1909. **Bruni**, Professeur à l'Université, Padoue (Italie).

1905. **Bruno**, chimiste-chef du laboratoire central de répression des fraudes, 35, rue Notre-Dame-de-Lorette, Paris (9e).

1894. **Buchet**, directeur de la Pharmacie centrale de France, 7, rue de Jouy, Paris (4e).

1908. **Buchner** (Édouard), professeur à l'Université, 11, Pleicher Ring, à Würzbourg (Allemagne).

1881. **Buisine** (A.), professeur à la Faculté des sciences, à Lille (Nord).

1907. **Buisson** (Albert), docteur en pharmacie, 40, avenue Bosquet, Paris (7e).

Date de l'admission.

1886. **Bullier** (L.-M.), ingénieur chimiste, administrateur de la Société des carbures métalliques, 14, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

1905. **Burmann** (James), docteur ès sciences, Société la Zyma, à Aigle (Suisse).

1888. **Cabanes** (Ch.), chimiste, rue de Seine, à Croisset-les-Rouen (Seine-Inférieure).

1907. **Callias** (Georges), pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux, laboratoire Duputel, à la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, à Creil (Oise).

1897. **Caillot** (Théodore), pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, à Caen (Calvados).

1890. **Cambier**, 64, rue Gay-Lussac, Paris (5e).

1910. **Camboulives** (P.), docteur en pharmacie, place du Vigan, à Albi (Tarn).

1909. **Campo y Cerdan** (A. del), professeur auxiliaire à l'Université, 13, Paseo de Atocha, à Madrid (Espagne).

1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).

1909. **Capelle** (Georges), assistant à l'Institut de chimie, 46, boulevard de la Constitution, à Liège (Belgique).

1889. **Cappelle** (Philibert), pharmacien de 1re classe, 2, Grand Place, à Tourcoing (Nord).

1888. **Carez** (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris (8e).

1909. **Carle**, pharmacien, 5, rue de la République, à Uzès (Gard).

1869. **Carles** (Dr P.), 7, rue Huguerie, à Bordeaux (Gironde).

1873. **Carnot**, membre de l'Institut, 99, boulevard Raspail, Paris (6e).

1897. **Carré** (P.), docteur ès sciences, 3, rue Michelet, Paris (6e).

1896. **Carrion**, 54, faubourg Saint-Honoré, Paris (8e).

1907. **Carteret** (Georges), 68, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine (Seine).

1903. **Castel**, villa Rosa, à Manerbio par Brescia (Italie).

1902. **Cattaert** (Paul), pharmacien de 1re classe, 19, rue Alexandre-Delemar, à Mons-en-Barœul (Nord).

1895. **Cavalier** (Jacques), recteur de l'Académie, à Poitiers (Vienne).

V 1858. **Caventou** (Eugène), membre et ancien Président de l'Académie de médecine, 60, rue de Londres, Paris (8e).

1911. **Cellérier**, directeur du Laboratoire d'Essais du Conservatoire national des Arts et métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris (10e).

1895. **Chabaud** (Victor), 28, avenue du Petit Chambord, à Bourg-la-Reine (Seine).

1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), professeur à la Sorbonne, directeur de l'enseignement à l'Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences, 83, rue Denfert-Rochereau, Paris (14e).

1909. **Chakraborty** (J.), directeur technique de l'Oriental Soap Factory, Goabagan, Calcutta (Indes).

1887. **Chalkley Palmer** (J.), Chemist, American Dyewood Ce, Chester, Penna. (U. S. A.).

1905. **Chamagne** (Georges), Etablissement Byla Jeune, à Gentilly (Seine).

1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

Date de l'admission.

1896. **Charabot** (E.), docteur ès sciences, Villa Silvy, Châteauneuf-de-Grasse (Alpes-Maritimes).

1908. **Charalambidis** (E.-G.), pharmacien de 1re classe, Grande-Rue de Péra, 259, Constantinople (Turquie).

V 1893. **Charon**, 16, rue du Sommerard, Paris (5e).

1904. **Charpentier** (G.), usine Poulenc, quai du port à l'Anglais, à Vitry-sur-Seine (Seine).

1896. **Charpy** (G.), Directeur des forges de Saint-Jacques, docteur ès sciences, 27, avenue de la Gare, à Montluçon (Allier).

1888. **Chassevant** (Allyre), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 122, rue La Boëtie, Paris (8e).

1902. **Chatagnier**, directeur technique de la S. A. Th. Mühlethaler, fabrique de produits chimiques, parfums synthétiques et naturels, à Nyon (Suisse).

V 1873. **Chatin** (Dr Joannès), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 174, boulevard Saint-Germain, Paris (6e).

1903. **Chaumeil**, docteur-pharmacien, à Annonay (Ardèche).

1905. **Chauvenet** (Edouard), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier, 18, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris (5e).

1902. **Chavanne** (G.), agrégé de cours à l'Université, 189, rue Berkendael, à Uccle (Belgique).

1902. **Chavastelon**, professeur adjoint à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1904. **Chef du Laboratoire de chimie** de la section technique de l'artillerie, 1, place Saint-Thomas-d'Aquin, Paris (7e).

1896. **Chenal** (Georges), industriel, trésorier de la Société chimique de France, 22, rue de la Sorbonne, Paris (5e).

1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 10, rue Aunier, à Nogent-sur-Marne (Seine).

1886. **Chesnais**, industriel, villa Amandine, route de Saint-Vallier, Grasse (Alpes-Maritimes).

1898. **Chesneau** (Gabriel), ingénieur en chef des mines, professeur à l'École nationale supérieure des mines, 60, boulevard Saint-Michel Paris (6e).

1897. **Chiris** (Antoine), à Grasse (Alpes-Maritimes).

1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue Falguière, Paris (15e).

1909. **Chrétien**, 16, avenue Niel, Paris (17e).

1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès sciences, maison Chuit, Naef et Cie, avenue d'Arve, à Genève (Suisse).

H 1907. **Ciamician** (Giacomo), professeur à l'Université, à Bologne (Italie).

1909. **Claessens**, 18, avenue de la Reine, à Bruxelles (Belgique).

1889. **Claisen** (Dr L.), 24, Augustastrasse, Gödesberg-am-Rhein (Allemagne).

1910. **Clarens** (J.), chef de travaux de chimie à la Faculté des Sciences, 49, rue des 36 Ponts, à Toulouse (Haute-Garonne).

1903. **Clausmann** (Paul), préparateur au laboratoire de M. Gautier, Faculté de Médecine, 46, rue Vavin, Paris (6e).

1858. **Clermont** (Ph. de), 38, rue du Luxembourg, Paris (6e).

V 1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris (5e).

1908. **Coelho** (Antonio), docteur en médecine, à Porto (Portugal).

Date de l'admission.

1900. **Collignier** (Ch.), Grande-Rue, à Presles (Seine-et-Oise).

1911. **Coleen** (E. J.), professeur à l'Université, à Utrecht (Hollande).

1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 3, rue Rabelais, à Lyon (Rhône).

1889. **Colani**, 33, rue des Bourdonnais, à Versailles (Seine-et-Oise).

V 1878. **Colby** (Ch. de), School of Mines, Columbia College East, 49th Street cor the Avenue, à New-York (U. S. A.).

1896. **Collet** (Ant.), 25, rue du Plat, à Lyon (Rhône).

1879. **Colson** (Albert), professeur à l'Ecole Polytechnique, 47, rue de Vaugirard, Paris (6e).

1905. **Combes** (A.), pharmacien, à Suresnes (Seine).

V 1904. **Condouché**, 14, quai des Célestins, Paris (4e).

1897. **Copaux** (Hippolyte), professeur d'analyse à l'Ecole de physique et de chimie industrielles, 58, boulevard Saint-Marcel, Paris (5e).

1910. **Cordeau** (Ch.), ingénieur-chimiste à la Société franco-russe de produits chimiques et d'explosifs, à Ivanovka, gouvernement d'Ekaterinoslaff (Russie).

1897. **Cordier** (P.-L.), pharmacien, 27, rue de la Villette, Paris (19e).

1909. **Cornec** (E.), préparateur à la Faculté des sciences, à Rennes (Ille-et-Vilaine).

1896. **Cornet** (Albert), 49, rue Voclin, à Amiens (Somme).

1912. **Cornubert** (R.), ingénieur-chimiste, 6, rue Chomel, Paris (7e).

1902. **Corrie** (D.), Newlands House, Polmont Station, Stirlingshire (Ecosse).

1897. **Corriez**, pharmacien, 294, rue de Belleville, Paris (20e).

1877. **Cerron**, à Villeurbanne (Rhône).

1895. **Cervisy**, professeur au lycée Gay-Lussac, 31, avenue Saint-Surin, à Limoges (Haute-Vienne).

1900. **Coste**, préparateur à la Faculté des Sciences de Paris, 5, avenue de Paris, à Thiais (Seine).

1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).

1907. **Coureux**, au Laboratoire de M. Béhal, Ecole supérieure de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

1908. **Courtin** (L.), pharmacien de 1re classe, 31, rue du Bal, à Rodez (Aveyron).

1911. **Courtot** (Ch.), préparateur à l'Institut de chimie, 9, rue Eugène-Ferry, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1902. **Cousin**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 47, rue du Faubourg Saint-Jacques, Paris (14e).

1896. **Couturier** (François), maître de conférences à la Faculté des sciences, 14, quai de l'Est, à Lyon (Rhône).

1902. **Cousi** (Adolphe), chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences, à Toulouse (Haute-Garonne).

1882. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, 111, Commonwealth avenue, à Boston, Massachusetts (U. S. A.).

1890. **Crismer** (Leon), professeur à l'Ecole militaire, 39, rue Hobbema N.-E., à Bruxelles (Belgique).

1911. **Crossley-Holland** (F. W.), F. C. S., pharmacien, membre de la Société pharmaceutique de la Grande-Bretagne, Menley-House 39, Farringdon Road, à Londres (Angleterre).

Date de l'admission.

1897. **Croulard** (Georges), 70, rue Saint-Maur, Paris (11e).

1911. **Dage** (R.), chimiste, professeur aux Laboratoires Bourbouze, 1, rue de Dijon, Paris (12e).

1909. **Dalbavie** (J.), chimiste-expert au Tribunal de Commerce, 20, quai des Chartrons, à Bordeaux (Gironde).

1905. **Damond** (Emile), 28, rue des Annelets, Paris (19e).

1910. **Danaïla** (N.), docteur ès sciences, ingénieur de l'École polytechnique de Charlottenburg, laboratoire de technologie chimique de l'Université, Calea Mosilor, 142, à Bucarest (Roumanie).

1907. **Dané** (Aristide), chimiste expert, pharmacien honoraire, 24, rue Leyde, à Toulouse (Haute-Garonne).

1902. **Darier** (Georges), docteur ès sciences, 22, promenade Saint-Antoine, à Genève (Suisse).

1912. **Darrasse** (Léon), fabricant de produits pharmaceutiques, 13, rue Pavée, Paris (4e).

1912. **Darrasse** (Louis), fabricant de produits chimiques, 13, rue Pavée, Paris (4e).

1884. **Darzens** (Georges), répétiteur à l'École Polytechnique, 22, avenue Ledru-Rollin, Paris (12e).

1905. **Daubrée, 65, via Livorno, à Turin (Italie).**

1907. **Daufresne (Maurice), docteur en pharmacie, 3, rue Jeanne Hachette, le Havre (Seine-Inférieure).**

1864. **Davanne (Alphonse), 82, rue des Petits-Champs, Paris (2e).**

1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).

1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).

1897. **Debierne**, 21, quai de la Tournelle, Paris (5e).

1896. **Defacqz**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, Paris (6e).

1874. **Delachanal**, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5e).

V 1884. **Delacre**, professeur à l'Université, 16, boulevard du Fort, à Gand (Belgique).

1898. **Delange**, 193, rue de l'Université, Paris (7e).

1908. **Delange** (L.), assistant à l'Institut Pasteur, 30, rue Africaine, à Bruxelles (Belgique).

1902. **Delannoy** (Auguste), pharmacien de 1re classe, 70, rue de Tocqueville, Paris (17e).

1904. **Delattre**, pharmacien, à Arras (Pas-de-Calais).

V 1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris (6e).

1894. **Delépine**, professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie, 2, rue Alphonse-Daudet, Paris (14e).

1905. **Delestang** (Paul), chimiste, 12, boulevard Baille, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1906. **Demasles**, pharmacien, à Vienne (Isère).

1895. **Demôlon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1re classe, à Bayonne (Basses-Pyrénées).

1891. **Demont**, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret (Seine).

1888. **Demoussy** (E.), assistant au muséum national d'histoire naturelle, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret (Seine).

Date de l'admission.

1889. **Denigès** (Dr), professeur à la Faculté de médecine de l'Université, 53, rue d'Alzon, Bordeaux (Gironde).

1901. **Derrien** (Eugène), agrégé près la Faculté de médecine, 16, avenue du Stand, à Montpellier (Hérault).

1907. **Derveaux** (Louis-Paul-Joseph), 43, rue du Midi, à Tourcoing (Nord).

1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 2, rue de la Grande-Armée, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1910. **Descollonges** (L.), ancien élève de l'Ecole polytechnique, place Croix-Luiset, à Lyon (Bouches-du-Rhône).

1900. **Desfontaines** (Marcel), 10, quai de la Mégisserie, Paris (1er).

1891. **Desgrez**, professeur agrégé à la Faculté de Médecine, 78, boulevard Saint-Germain, Paris (5e).

1901. **Desmots** (H.), 48, rue Gambetta, le Mans (Sarthe).

1910. **Desparmet** (E.), ingénieur-chimiste, 10, boulevard de la Côte, à Villeurbanne (Rhône).

1909. **Desribes** (R.), professeur de chimie biologique à la Faculté française de médecine, à Beyrouth (Turquie d'Asie).

1890. **Desvignes** (F.), 236, rue des Voies-du-Bois, à Colombes (Seine).

1909. **Detœuf** (A.), interne à l'Hôpital de la Maternité, 119, boulevard de Port-Royal, Paris (14e).

V 1864. **Dewalque**, professeur à l'Université, 2, rue des Joyeuses-Entrées, à Louvain (Belgique).

1877. **Dewilde** (P.), 1, quai du Léman, à Genève (Suisse).

1897. **Dienert**, 8, place de la Mairie, à Saint-Mandé (Seine).

1898. **Dimitri** (Georges), chef-adjoint du Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 5, rue Victor-Considérant, Paris (14e).

1903. **Dinesmann** (A.), chimiste diplômé de la Faculté des Sciences de Paris, 32, rue du Marché, à Neuilly-sur-Seine (Seine).

1902. **Dionneau** (l'abbé René), professeur à l'Institut catholique, 2, rue Volney, à Angers (Maine-et-Loire).

1905. **Directeur** (Le) de la succursale Badische Anilin und Soda Fabrik, à Neuville-sur-Saône (Rhône).

1911. **Doll** (M.), ingénieur-chimiste, 63, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1886. **Domergue** (A.), professeur à l'Ecole de Médecine, 341, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

V 1903. **Domínguez** (Ivan A.), Director del Museo de Farmacologia, Facultad de Medicina, 2182, Cordeba, à Buenos-Ayres (République Argentine).

1882. **Doremus** (Dr Ch.-A.), M. D., Ph. D., Consulting chemist, 55, West 53rd Street, New-York (États-Unis).

1905. **Dorronsoro** (Dr B.), professeur d'analyse chimique à l'Université, à Grenade (Espagne).

1910. **Douris** (R.), pharmacien, 11, rue de la Glacière, Paris (13e).

1903. **Dubreuil** (Louis), professeur au collège Chaptal, 58, rue du Monument, à Champigny-sur-Marne (Seine).

Date de l'admission.

1905. **Dubrisay** (René), ingénieur des manufactures de l'État, 47, rue Claude Bernard, Paris.

1910. **Ducatte** (F.), docteur en pharmacie, 8, place de la Madeleine, Paris (8e).

1908. **Ducelliez** (F.), Dr ès-science, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, Villa Amélie, à Pessac près Bordeaux (Gironde).

1905. **Duchemin** (R.-P.), 6, rue Chanoinesse, Paris (4e).

1902. **Duclaux** (Jacques), docteur ès-sciences, à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot, Paris (15e)

1910. **Ducloux** (E. Herrero), Musée de La Plata, (République-Argentine).

1896. **Ducru** (O.), Dr ès-sciences, contrôleur de l'administration de l'armée, 62, rue Braulhan, à Tarbes (Hautes-Pyrénées).

V 1898. **Dudley** (Ch.-B.), chimiste, the Pensylvania Railroad Company Drawer, 334, Altoona (U. S. A.).

1907. **Duffour** (Alexis), professeur, 47, rue Gay-Lussac, Paris (5e).

1909. **Dufrenne** (L.), 6, rue Jules César, Paris (12e).

1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, autrefois Bayer et Cie, à Elberfeld (Allemagne).

1901. **Dumesnil** (Ernest), pharmacien, 10, rue du Plâtre, Paris (4e).

1893. **Dupont** (François), ingénieur, chimiste expert, 6, place Malesherbes, Paris (17e).

1909. **Dupont** (G.), agrégé à la Faculté des sciences, 4, rue Broca, à Paris.

1892. **Dupont** (Justin), 11, rue Gounod, Paris (7e).

V 1867. **Dupré** (Anatole), 36, rue d'Ulm, Paris (5e).

1906. **Duprez** (R.), 2, rue Diderot, Le Havre (Seine-Inférieure).

1902. **Durand** (Ernest), docteur ès-sciences, 12, rue du Général-Dufour, à Genève (Suisse).

1910. **Durand** (J.), professeur au Collège, à Narbonne (Aude).

1902. **Dusterbehn** (Dr), Plock, 54, à Heidelberg (Allemagne).

1910. **Dutoit** (P.), professeur à l'Université, à Lausanne (Suisse).

V 1907. **Duval** (H.), 106 bis, rue de Rennes, Paris (6e).

1886. **Effront** (Dr Jean), 73, avenue du Solbosch, à Bruxelles (Belgique).

1883. **Ehrmann** (E.), 67, rue de Rochechouart, Paris (9e).

1879. **Engel**, professeur à l'École centrale des arts et manufactures, à Châtillon-sous-Bagneux (Seine).

1909. **Ereulisse**, pharmacien, docteur ès-sciences, 316, chaussée d'Ixelles, à Bruxelles (Belgique).

1908. **Espil** (R. L.), 6, rue d'Etigny, à Pau (Hautes-Pyrénées).

1891. **Essner** (Jules), 1, cours du Pavé des Chartrons, à Bordeaux (Gironde).

V 1890. **Etaix**, maître de conférences adjoint à la Faculté des sciences, 11, rue Lacépède, Paris (5e).

1907. **Étienne**, professeur de chimie à l'Ecole nationale des Mines, 148, boulevard du Montparnasse, Paris (14e).

1880. **Expert-Bezançon**, manufacturier, 75, avenue de la République, à Aubervilliers (Seine).

1910. **Eysseric** (G.), pharmacien de 1re classe, 4, rue Antoinette, Paris (18e).

V 1902. **Fabre** (Ch.), professeur à la Faculté des sciences, 18, rue Fermat, à Toulouse (Haute-Garonne).

Date de l'admission.

1885. **Famel** (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris (20e).

1910. **Farré** (L.), chef des travaux de chimie, École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

1904. **Faucon**, chef des travaux de chimie à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

V 1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de médecine, 36, boulevard des Invalides, Paris (7e).

1901. **Faure**, pharmacien, 4, rue Brunel, Paris (17e).

1895. **Favrel**, professeur à l'École supérieure de Pharmacie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1905. **Faye** (André), directeur de l'usine de la société nouvelle des raffineries de sucre de Saint-Louis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1908. **Fenaert** (Florent), professeur de chimie à la Faculté libre des sciences, 81, rue Denfert-Rochereau, à Lille (Nord).

1889. **Ferée** (Jules), chef des travaux chimiques à l'Institut chimique, 32, rue Michelet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1880. **Fernbach** (Aug.), 3, square du Croisic, Paris (15e).

1912. **Ferrand** (A.), étudiant en chimie, Grand Hôtel, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

V 1893. **Ferrand** (Lucien), 3, rue Michelet, Paris (6e).

1909. **Ferrario** (E.), docteur ès-sciences, École de chimie, à Genève (Suisse).

1910. **Ferré**, pharmacien, 142, boulevard Saint-Germain, Paris (6e).

1905. **Ferrier** (Calixte), 2, boulevard du Parc, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1909. **Ferrouillat** (P.), directeur de l'École nationale d'agriculture, à Montpellier (Hérault).

1882. **Fèvre** (A.), 19, rue Béranger, à Fontainebleau (Seine-et-Marne).

1880. **Fiévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris (2e).

1896. **Fillion** (Ph.-J.), professeur de chimie à l'Université Laval, à Québec (Canada).

1906. **Fiore** (André), préparateur à l'Institut Pasteur, 52, Grande-Rue, à Montrouge (Seine).

H 1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, Hessischestrasse, 2, à Berlin, N. (Allemagne).

1911. **Flament** (L.), professeur suppléant à l'Ecole de médecine et de pharmacie, 7, rue Porte-Paris, à Amiens (Somme).

1891. **Flavitzky** (Dr F.), professeur à l'Université, à Kasan (Russie).

1903. **Fleig** (C.), chef des travaux de physiologie à la Faculté de médecine, chargé des fonctions d'agrégé, 10 bis, rue Marceau, à Montpellier (Hérault).

1889. **Fleurent** (Emile), professeur de chimie industrielle au Conservatoire national des Arts et Métiers, 91, rue du Cherche-Midi, Paris (6e).

1908. **Florence** (A.), professeur à l'Université, à Lyon (Rhône).

1910. **Florentin** (D.), chimiste au laboratoire central des poudres et salpêtres, 34, rue de la Clé, Paris (5e).

Date de l'admission.

1895. **Fonzes-Diacon** (Dr Henri), professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

1885. **Forcrand** (R. de), Correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, à Montpellier (Hérault).

1904. **Forel** (G.), 212, route de Vienne, à Lyon (Rhône).

1898. **Fosse**, maître de conférences à la Faculté des sciences, à Lille (Nord).

1901. **Fouard** (Eugène), attaché à l'Institut Pasteur, Le Ruel d'Haravilliers, par Marines (Seine-et-Oise).

1910. **Foucher** (H.), pharmacien de 1ère classe, 172, rue d'Alésia, Paris (14e).

1910. **Fouchet**, chimiste au laboratoire municipal, à Rennes (Ille-et-Vilaine).

1910. **Fouque** (G.), chef de travaux de chimie à la Faculté des Sciences, 18, rue Joly, à Toulouse (Haute-Garonne).

1895. **Fourneau** (Ernest), 35, rue de Bellechasse, Paris (7e).

1893. **Fournier**, place de l'Abbaye, à Tournus (Saône-et-Loire).

1905. **Fournier** (Paul), fabricant de bougies, 46, boulevard de Longchamps, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1910. **Francesconi** (L.), professeur à l'Université, à Cagliari (Sardaigne).

1872. **Franchimont** (DrA.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Hollande).

1905. **François**, pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants-Malades, 149, rue de Sèvres, Paris (15e).

V1907. **Fraquet** (Eugène), pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux, 9, avenue de Villiers, Paris (17e).

1892. **Freundler**, maître de conférences adjoint à la Faculté des sciences, 6, place Denfert-Rochereau, Paris (14e).

1911. **Frézouls** (J.), ingénieur-chimiste, préparateur à la Faculté des Sciences, Institut de Chimie, à Montpellier (Hérault).

1900. **Frossard** (Henri), pharmacien de 1re classe, ex-chimiste au Laboratoire municipal, préparateur à la Sorbonne (aviation), 26 bis, rue Charles-Baudelaire, Paris (6e).

1907. **Fuchs** (Carlos), docteur ès sciences, 19, boulevard Malesherbes, Paris (8e).

1899. **Frutiger** (Dr), 10, quai Pierre-Fatio, à Genève (Suisse).

1911. **Gache** (E. M.), étudiant en chimie, 4, rue Alsace-Lorraine, à Toulouse (Haute-Garonne).

1904. **Gacon** (Dr), pharmacien de 1re classe, 40, cours Morand, à Lyon (Rhône).

1905. **Gadais**, licencié ès sciences, chimiste expert, 14, place de la Bourse, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1899. **Gagnière** (Jean), 6, rue Ballainvilliers, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1883. **Gall** (Henri), directeur de la Société d'électro-chimie, 4, rue Albert-Joly, à Versailles (Seine-et-Oise).

1904. **Gallois** (Ch.), pharmacien de 1re classe, 9, rue de la Perle, Paris (3e).

1910. **Garcia** (Dr don C. A.), directeur de l'Institut d'Hygiène, à Lima (Pérou).

Date de l'admission.

1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1906. **Gardinier** (Raoul), ingénieur chimiste, 17, rue d'Odessa, Paris (14e).

1890. **Garnier** (Ch.), pharmacien de 1re classe, 422, rue Saint-Honoré, Paris (8e).

1910. **Gartenschlaeger** (Fr.), 111, Kaiser-Wilhelm Allee, Elberfeld (Allemagne).

V 1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 76, boulevard Beauvoisine, à Rouen (Seine-Inférieure).

1904. **Gasnier** (Maxime), 6, rue Robert-Fleury, Paris (15e).

1888. **Gastine** (G.), délégué régional du service phylloxérique au Ministère de l'agriculture, vice-président de la Société d'agriculture, directeur du laboratoire de la Société d'agriculture, 32, rue Croix-de-Régnier, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1905. **Gaudechon** (H.), chef des Travaux à la Station de chimie végétale de Meudon, 48, route des Gardes à Bellevue (Seine-et-Oise).

1909. **Gaudion**, ingénieur-chimiste, 19, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).

1906. **Gault** (Henri), chargé de cours à la Faculté des sciences de Besançon, 15, rue de Mézières, Paris (6e).

1904. **Gauthier-Damien**, chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1868. **Gautier** (A.), membres de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine, 9, place des Vosges, Paris (4e).

1912. **Gautier**, administrateur de la Société Loreid, 14, rue Etienne-Marcel, Paris (1er).

1911. **Gauvin**, préparateur à l'Ecole supérieure de pharmacie, 22, rue Delambre, Paris (14e).

1905. **Gavard** (Marius), 188, route d'Aix, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1910. **Gay**, professeur au Lycée, 15, rue Lemaître, au Havre (Seine-Inférieure).

V 1880. **Gayon** (O.), correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, directeur de la station agronomique, 7, rue Duffour-Dubergier, à Bordeaux (Gironde).

1903. **Georget** (Ernest), pharmacien de 1re classe, 180, rue de Paris, à Saint-Mandé (Seine).

1896. **Gérard** (Dr E.), pharmacien supérieur, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 36, boulevard Bigo-Danel, à Lille (Nord).

1911. **Gérard** (J.), ingénieur-chimiste, 115 rue de Metz, à Maxéville (Meurthe-et-Moselle).

1899. **Gesché** (Louis), professeur à l'Université, 20, rue d'Egmont, à Gand (Belgique).

1911. **Giaja** (J.), maitre de Conférences à l'Université, 24, rue Daniciceva, à Belgrade (Serbie).

1904. **Gill** (J.-M.), professeur à l'Université Vanderbilt, à Nashville, Tennessee (U. S. A.).

Date de l'admission.

1895. **Gillet** (Camille), docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, 27, avenue de Spa, à Verviers (Belgique).

1906. **Giral Pereira** (José), catedrático de la Facultad de ciencias, à Salamanca (Espagne)

1902. **Giran**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 29, rue de Metz, à Toulouse (Haute-Garonne).

V 1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 2, rue de la Cité Paris (1e).

1901. **Girard** (Pierre), pharmacien de 1re classe, 50, rue des Lombards, Paris (1er).

1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).

1895. **Girardet** (Fernand), chef des travaux à l'Ecole supérieure de pharmacie, 12, rue Sainte-Cécile, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1875. **Giraud**, chimiste à la Manufacture nationale, à Sèvres (Seine-et-Oise).

1884. **Giraud** (H.), chef du Laboratoire de la Compagnie des chemins de fer de l'Est, 23, rue du Grand-Prieuré, Paris (11e).

1905. **Giraud** (Victor), directeur de l'usine Saint-Charles (Société nouvelle des raffineries de sucre de Saint-Louis), à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1908. **Giribaldo** (D.), professeur à la Faculté de médecine, sous-directeur de l'Institut de chimie de la Faculté de médecine, 33, Garibaldi (Pocitos), Montevideo (Uruguay).

1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 35, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).

1875. **Gladysz**, directeur des usines de Mante, Lagré et Cie, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).

1905. **Gladysz** (Thadée), à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).

1904. **Glaive** (Maurice), directeur de l'Usine pour le traitement des quinquinas, 31, rue du Port, à Nogent-sur-Marne (Seine).

1874. **Glaizot**, à l'Aber Wrac'h (Finistère).

1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris (17e).

1904. **Godchot** (M.), chargé du cours de chimie appliquée à la Faculté des sciences, à Montpellier (Hérault).

1904. **Godfrin**, professeur au lycée Faidherbe, 98, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).

1909. **Goissedet** (P.), ingénieur-chimiste, 93, rue de la Folie-Méricourt, Paris (11e).

V 1876. **Gorgeu** (Alex.), 3, rue Fernault, à Bourges (Cher).

V 1911. **Goris** (A.), pharmacien en chef de la Maison municipale de Santé, 200, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris (10e).

1910. **Gortner** (R. A.), docteur ès sciences, Carnegie Institution, Cold Spring Harbour, Long Island, à New-York (U. S. A.).

1905. **Gouin** (Adolphe), ingénieur des Arts et Manufactures, fabricant de sucre et raffineur de soufre, président du Syndicat des fabricants de savons, 118, Grand chemin de Toulon, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1903. **Gourmand** (Victor), ingénieur chimiste, 4, rue Grandville, à Saint-Mandé (Seine).

Date de l'admission.

1880. **Graebe** (C.), Westendstrasse 28, à Francfort-sur-Main (Allemagne).

V 1883. **Gramont** (A. de), docteur ès sciences physiques, La Bizolière, à Savennière (Maine-et-Loire), et 179, rue de l'Université, Paris (7e).

1892. **Granger** (A.), professeur à l'École d'application de la Manufacture nationale de Sèvres, 88, avenue des Ternes, Paris (17e).

1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Maritimes).

V 1877. **Grawitz** (Sam.), à l'Estréchure (Gard).

1908. **Greeff** (l'abbé de), professeur à la Faculté des sciences, au collège de Notre-Dame-de-la-Paix, à Namur (Belgique).

1911. **Griffin** (J. J.), professeur de chimie à l'Université catholique d'America, à Washington (Etats-Unis).

1899. **Grignard** (Victor), professeur à l'Institut chimique, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1888. **Grimbert**, docteur, 47, quai de la Tournelle, Paris (5e).

1901. **Groffier** (Charles), docteur ès sciences chimiques, 13, rue de la Liberté, à Liege (Belgique).

V 1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et Cie, à Thann (Alsace).

V 1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 372, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).

1904. **Guary-Lorilleux**, ingénieur des Arts et Manufactures, 16, rue Suger, Paris (6e).

1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de l'hôpital Tenon, 4, rue de la Chine, Paris (20e).

V 1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris (2e).

V 1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris (17e).

V 1893. **Guerlain** (Jacques), à Bécon-les-Bruyères (Seine).

1911. **Gueux** (E.), docteur en pharmacie, 4, rue de Toulouse, à Rennes (Ille-et-Vilaine).

1896. **Guichard** (Marcel), maître de conférences à la Faculté des Sciences, de Paris, 107, avenue de Gravelle, à Saint-Maurice (Seine).

1901. **Guigues**, professeur à la Faculté française de médecine et de pharmacie, à Beyrouth (Syrie).

V 1862. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture nationale des Gobelins, Paris.

V 1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).

1903. **Guillemard** (H.), 57, rue Pierre-Corneille, à Lyon (Rhône).

1883. **Guntz**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue Hermite, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

H 1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université, 3, chemin Bizot-Florissant, à Genève (Suisse).

1888. **Guyot** (Alfred), maître de conférences à la Faculté des sciences, 1, rue Grandville, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1906. **Hackspill**, 10, rue de Clagny, à Versailles (Seine-et-Oise).

1868. **Haeffely**, 11, rue du Rhône, à Mulhouse (Alsace).

V 1876. **Haller**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

V 1887. **Hallopeau** (L.-A.), 4, cité de Varenne (51, rue de Varenne), Paris (7e).

Date de l'admission.

1903. **Halphen** (Georges), chimiste au Laboratoire du Ministère du Commerce, 23, rue Bréa, Paris.

1888. **Hamonet** (l'abbé J.), professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard, Paris (6e).

V 1873. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, directeur du service des essais à la Monnaie, 11, quai Conti, Paris (6e).

1900. **Harries**, professeur à l'Université, Dusternbrook, 37, à Kiel (Allemagne).

1907. **Hasenfratz** (Victor), préparateur de chimie au Muséum d'histoire naturelle, 53, rue Vallier, à Levallois-Perret (Seine).

1900. **Haudepin** (Eugène), 33, rue Marceau, à Nogent-sur-Marne (Seine).

1909. **Hauser** (Enrique), professeur à l'École des mines, ancien président de la Société de physique et de chimie, 33, Zorrilla, à Madrid (Espagne).

1908. **Hauser** (G. H.), chimiste, à Punta-Arenas, détroit de Magellan (Chili), via La Pallice-Rochelle.

1906. **Hautdidier** (E.), pharmacien de 1re cl., 37, rue Galilée, Paris (18e).

1893. **Hébert** (Alexandre), 15, rue Vauquelin, Paris (5e).

1904. **Helbronner** (André), docteur ès-sciences, 49, rue Saint-Georges, Paris (10e).

HV 1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).

1899. **Héret**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, rue du Faubourg Saint-Antoine, Paris.

1904. **Hérissey** (Henri), pharmacien des hôpitaux, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

1904. **Hérisson-Laparre**, directeur de la Manufacture nationale des poudres et salpêtres, à Toulouse (Haute-Garonne).

1903. **Hermann** (Jean), fondé de pouvoirs des fabriques F. Hoffmann, La Roche et Cie, 1, avenue Centrale, à Viroflay (Seine-et-Oise).

1894. **Héroult**, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).

1874. **Herran** (A.), 103, avenue de Villiers, Paris (17e).

1887. **Herrenschmidt** (Ch.), 19, boulevard Magenta, Paris (10e).

1911. **Herty** (Ch. H.), professeur à l'Université, Chapel Hill N. C., North Carolina (U. S. A.).

1909. **Hildt** (Eugène), licencié ès-sciences, préparateur à la Faculté de Médecine, 77, rue Dareau, Paris (14e).

V. 1904 **Hinrichs** (Prof. Carl. C.), Ph. C., Analytical and consulting Chemist, 4.106 Shenandoah Ave., à Saint-Louis Mis. (U. S. A.).

1905. **Holderer**, ingénieur des Arts-et-Manufactures, 99, rue du Cherche-Midi, Paris (6e).

1904. **Hollande**, pharmacien de 1er classe, à Chambéry (Savoie).

1897. **Hollard** (A.), docteur ès-sciences, chef du Laboratoire central des usines de la Compagnie française des métaux, 72, rue de la Gare, à Saint-Denis (Seine).

1896. **Holleman** (A.-F.), docteur-professeur, 59, Oosterpark, à Amsterdam (Pays-Bas).

Date de l'admission.

V 1877. **Houdard**, négociant en vins, 48-52, rue de Paris, les Lilas (Seine).

1910. **Houdard** (M.), directeur du laboratoire des recherches des établissements P. Linet, 8, rue Weber, Paris (16e).

1901. **Hugot** (C.), docteur ès sciences, chef des travaux à la Faculté des sciences, 155, rue François de Sourdis, à Bordeaux (Gironde).

1886. **Hugounenq** (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 17, avenue de Noailles, à Lyon (Rhône).

1894. **Imbert** (A.), professeur a l'Ecole supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

H 1884. **Istrati** (C. I.), institut de chimie, Spalaiul gen. Magheru, 2, à Bucarest (Roumanie).

1905. **Jacob** (René), chimiste de la maison Gillet et fils, 4, rue Henri-Castel, à Izieux (Loire).

1906. **Jacobsen**, chef des travaux à l'Université libre, 28, rue de Florence, à Bruxelles (Belgique).

1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, répétiteur à l'École Centrale, 68, rue Claude-Bernard, Paris (5e).

1892. **Jaubert** (Dr Georges), docteur ès sciences, directeur de la *Revue de Chimie pure et appliquée*, 155, boulev. Malesherbes, Paris (17e).

1900. **Javillier**, docteur ès sciences, chef de laboratoire à l'École supérieure de pharmacie, 26, rue de Staël, Paris (15e).

1911. **Jayne** (D. W.), Barrett Manufacturing Ce, Shadyside (New-Jersey) (U. S. A.).

1898. **Jeancard** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, à Cannes (Alpes-Maritimes).

1895. **Joannis**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, 7, rue des Imbergères, à Sceaux (Seine).

1897. **Job**, professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 18, avenue d'Orléans, Paris (14e).

1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 30, Apartado 750, à la Havane (Cuba).

1896. **Joncoux**, pharmacien de 1re classe, 6, rue Saint-Wulfran, à Abbeville (Somme).

1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).

V 1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur au Collège de France, 74, rue du Cherche-Midi, Paris (6e).

1905. **Kahn** (Henry-Morel), licencié ès-sciences, 154, boulevard Haussmann, Paris (8e).

1907. **Karl** (Adrien), 43, rue Denfert-Rochereau, à Boulogne-sur-Seine (Seine).

1909. **Kaufmann** (S. A.), docteur ès sciences, 5, place Claparède, à Genève (Suisse).

1899. **Kayser**, docteur ès sciences, directeur du Laboratoire des fermentations à l'Institut national agronomique, 9 *bis*, rue d'Assas, Paris (6e).

1909. **Khotinsky** (E.), docteur ès-sciences, laboratoire de chimie inorganique de l'Université, à Kharkoff (Russie).

1898. **Kling** (André), directeur du laboratoire municipal de Paris, 5, rue

Date de l'admission.

Vauquelin, Paris (5e).

1887. **Klobb**, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1894. **Klotz** (Henry), 9, rue de Tilsitt, Paris (8e).

1906. **Kœtschet**, directeur scientifique de la Société chimique des Usines du Rhône, à Saint-Fons (Rhône).

1904. **Kohn-Abrest** (Émile), docteur ès sciences physiques, chef des travaux chimiques au Laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police, 37, quai d'Anjou, Paris (4e).

1910. **Kolossovsky** (N. de), Dr ès-sciences, 24, Siezginskaia, à Saint-Pétersbourg (Russie).

1902. **Komppa** (Dr Gustave), professeur de chimie et directeur du Laboratoire de l'Institut polytechnique d'Helsingfors (Finlande).

1900. **Kondakow** (Ivan), professeur, 74, H. Teichstrasse, à Jurieff (Russie).

1905. **Korschun** (Georg), privat docent à l'Université à Kharkow (Russie).

1903. **Kossel** (Albrecht), professeur à l'Université, 3, Akademie-Strasse, à Heidelberg (Allemagne).

1900. **Kraus** (Alfred), docteur ès sciences, 37, rue Godot-de-Mauroy, Paris (9e).

1882. **Krause** (Dr G.), professeur, à Kœthen (Anhalt) (Allemagne).

1873. **Kreiss** (Adolphe), ingénieur-civil, 186, avenue Victor-Hugo, Paris (16e).

1909. **Labat** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 64, rue Rosa-Bonheur, à Bordeaux (Gironde).

1908. **Labaune** (L.), ingénieur-chimiste, 3, rue Rousselet, Paris (7e).

1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, à Angers (Maine-et-Loire).

1900. **Laborde**, pharmacien en chef des hôpitaux civils, à Toulouse (Haute-Garonne).

1898. **Lacombe** (Henri), 16, avenue Ledru-Rollin, Paris (12e).

1905. **Lacroix** (Hun Kiarbeyendian), pharmacien, 29, rue Philippe-de-Girard, Paris (10e).

1895. **Lafay** (Dr), 54, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris (9e).

1884. **Lafont**, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, 83, boulevard de l'Hôpital, Paris (13e).

1905. **Lagatu**, professeur à l'École nationale d'agriculture, 3, rue Philippy, à Montpellier (Hérault).

V 1895. **Laire** (Ed. de), 47, quai des Moulineaux, à Issy-sur-Seine (Seine).

V 1910. **Laire** (J. de), 47, quai des Moulineaux, à Issy-sur-Seine (Seine).

V 1869. **Lalande** (F. de), 183, boulevard Saint-Germain, Paris (7e).

1903. **Laloue** (G.), chimiste à l'usine Roure Bertrand fils, à Grasse (Alpes-Maritimes).

1897. **Lambert**, 4, rue de la Tour-des-Dames, Paris (9e).

1894. **Lambiotte**, à Prémery (Nièvre).

1886. **Lambling**, 97, rue Brûle-Maison, à Lille (Nord).

1902. **Landauer** (Dr Edmond), Directeur de la Société Tesatoria Romana, à Pitesti (Roumanie).

1909. **Landrin** (P.), 12, rue de la République, à Puteaux (Seine).

Date de l'admission.

1890. **Lantz**, (établissement Poirrier et Dalsace), 115, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).

1902. **Larroche** (J.), chimiste, 19, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).

1912. **Lasègue** (G.), préparateur à la Sorbonne, 17, quai d'Alfortville, à Alfortville (Seine).

1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de physique au Muséum national d'histoire naturelle, 31, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).

1902. **Laurent** (Félix), pharmacien de 1re classe, 4, rue Michel-Chasles, Paris (12e).

V 1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris (6e).

1903. **Lavalle**, professeur de chimie à l'Université, 717, Rivadavia, Buenos-Ayres (République-Argentine).

1894. **Lavaux**, 40, rue Verrerie, à Dijon (Côte-d'Or).

1901. **Layraud** (E.), à Orgeval (Seine-et-Oise).

1904. **Lazennec**, 89, boulevard de Port-Royal, Paris (14e).

1907. **Le Baillif**, pharmacien de 1re classe, 125, rue de Paris, à Palaiseau (Seine).

1896. **Lebeau** (Paul), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

1911. **Lebedeff** (A.), chez M. le prof. Koulaguine, Petrovskoje-Rasoumovskoje, à Moscou (Russie).

V 1869. **Le Bel** (Achille), 250, rue Saint-Jacques, Paris (5e).

1905. **Le Chatelier** (André), ingénieur en chef de la marine, 331, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1878. **Le Chatelier** (H.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences et à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6e).

1911. **Leclère** (A.), chimiste à la pharmacie centrale des Hôpitaux, 3, rue du Lac, à Saint-Mandé (Seine).

1905. **Lecoq** (L.), pharmacien de 1re classe, 15, avenue Perrichont, Paris (16e).

V 1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, 113, rue de Longchamp, Paris (16e).

1911. **Lederer** (Ch.), Dr en philosophie, 134, boulevard Léopold II, à Bruxelles (Belgique).

1894. **Lederlen**, directeur de la Blanchisserie à Thaon (Vosges).

1911. **Leenhardt** (Ch.), docteur ès sciences, chargé du cours de chimie physique à la Faculté des Sciences, 107, avenue de Lodève, à Montpellier (Hérault).

1903. **Lefèvre** (Alfred), directeur de l'Usine des Gaubourgs, à Angers (Maine-et-Loire).

1886. **Lefèvre** (Léon), ingénieur, directeur de la Revue générale des matières colorantes, de la teinture et de l'impression, à l'Hautil, par Triel (Seine-et-Oise).

1906. **Lefranc**, fabricant de couleurs, 18, rue de Valois, Paris (1er).

1888. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris (10e).

Date de l'admission.

1898. **Le Goff** (Dr J.), 178, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris (8e).

1909. **Legras**, pharmacien, à Saint-Michel-des-Loups, par Sartilly (Manche).

1905. **Lemaire** (Jacques), chez M. Lefrançois, 3, rue Pierre Corneille, Lyon (Rhône).

1899. **Le Meur** (Henri), pharmacien, à Laval (Mayenne).

1864. **Lemoine** (Georges), membre de l'Institut, professeur à l'École Polytechnique, inspecteur-général des Ponts et Chaussées, 76, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6e).

1902. **Lemoult**, professeur à la Faculté des sciences, à Lille (Nord).

1893. **Lenoble** (E.), 36, rue Négrier, à Lille (Nord).

1882. **Lepercq** (Gaston), 3, rue Martin, à Lyon (Rhône).

1900. **Lepetit** (R.), à Garezzio (Italie).

1888. **Lepierre** (Charles), professeur de chimie à l'Institut technique supérieur, 64, rue Rosa-Aranjo, à Lisbonne (Portugal).

1895. **Lequin**, à Pomponne, par Lagny (Seine-et-Marne).

1901. **Lerat** (R.), à Etrépagny (Eure).

1910. **Léris** (L.), pharmacien, à Trie-sur-Baise (Hautes-Pyrénées).

1904. **Leroux** (Henri), pharmacien des hôpitaux, hôpital Bretonneau, 2, rue Carpeaux, Paris (18e).

1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail, Paris (14e).

1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).

1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).

1881. **Léser** (Georges), chef des travaux de chimie générale à la Faculté des sciences, à Lyon (Rhône).

1889. **Lespieau**, maître de conférences à la Faculté des Sciences, 61, rue Claude-Bernard, Paris (5e).

1905. **Lesure** (André), pharmacien de 1re classe, licencié ès sciences, 70, rue du Bac, Paris (7e).

1894. **Leteur** (F.), préparateur au laboratoire d'enseignement et de recherches chimiques de la Faculté des sciences de l'Université de Paris, à Bourg-la-Reine (Seine).

1900. **Levallois** (F.), ingénieur-chimiste, 2, rue de Paris, à Verrières-le-Buisson (Seine-et-Oise).

1909. **Lévêque** (A.), pharmacien à l'asile de Ville-Évrard, 7, rue Émile-Gilbert, Paris.

1908. **Lévi** (L.), chef de travaux chimiques au Conservatoire national des Arts et Métiers, 21, rue Béranger, Paris (10e).

1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique à Kharkoff (Russie).

HV 1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).

1907. **Liebermann**, professeur, Matthaïkirchstrasse, 29, à Berlin (Allemagne).

1906. **Lieutier** (Marcel), licencié ès sciences, 9, rue Pavillon, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1882. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, 16, boulevard Saint-Germain, Paris (6e).

1895. **Liotard**, pharmacien de 1re classe, 2, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).

Date de l'admission.

1904. **Litterer** (Dr Gustan), Trembacka, n° 4, à Varsovie (Russie).
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris (7e).
1903. **Locquette** (Ch.), docteur en pharmacie, à Alais (Gard).
1900. **Locquin** (René), maître de conférences à la Faculté des Sciences, à Lyon (Rhône).
1907. **Loddé** (Lucien), pharmacien de 1re classe, 7, rue Jankowski, le Mans (Sarthe).
1898. **Loiseau**, 7, rue du Rocher, Paris (8e).
1905. **Lombard**, ingénieur, directeur général de la Société des produits chimiques de Marseille-l'Estaque, 12, rue de Breteuil, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1903. **Lombard** (Maurice), préparateur à la Faculté des sciences, P. C. N., 84, boulevard de Soisy, à Soisy-sous-Étiolles (Seine-et-Oise).
1899. **Long** (Edouard), 2, rue du Rhône, à Genève (Suisse).
1901. **Longuet**, pharmacien de 1re classe, 50, rue des Lombards, Paris (1er).
1905. **Loreau**, conseiller général, industriel, à Briare (Loiret).
1884. **Loviton**, chimiste, rue Stradmann, 16, à Belfort (Territoire de Belfort).
1912. **Luce**, pharmacien de 1re classe, 24, rue Campo-Formio, Paris (13e).
1905. **Lumière** (Auguste), industriel, 25, rue Saint-Victor, à Lyon-Monplaisir (Rhône).
1906. **Lumière** (Louis), industriel, 25, rue Saint-Victor, à Lyon-Monplaisir (Rhône).
1908. **Luttringer**, docteur ès sciences de l'Université de Paris, à Bonnières-sur-Seine (Seine-et-Oise).
1896. **Machado** (Achilles), professeur de chimie à l'Ecole Polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1874. **Magnier de la Source**, 2, rue Morère, Paris.
1901. **Mailhe** (Alphonse), chargé de cours à la Faculté des sciences, à Toulouse (Haute-Garonne).
1898. **Maillard** (Dr Louis), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 2, quai de Gesvres, Paris (4e).
1909. **Maillart**, ingénieur-chimiste, 4, rue Pétrarque, Paris.
1911. **Maillet** (G.), ingénieur-chimiste, 34, rue Laffitte, Paris (9e).
1897. **Malet**, 1, rue d'Amérique, à Calais (Pas-de-Calais).
1909. **Malfitano**, Dr ès sciences, 12, rue Froidevaux, Paris (14e).
1895. **Mallèvre** (Alfred), professeur à l'Institut agronomique, 284, boulevard Raspail, Paris (14e).
1908. **Malméjac**, pharmacien-major à l'hôpital militaire, à Sidi-Bel-Abbès (Algérie).
1908. **Malvezin** (Ph.), chimiste œnotechnicien, 26, rue Charles-Baudelaire, Paris (12e).
1906. **Mameli** (Efisio), Gabinetto di chimica farmaceutica à Pavie, (Italie).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrède, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1910. **Mantovani** (F.), 23, via Léopardi, à Milan (Italie).
1881. **Maquenne** (Léon), membre de l'Institut, professeur au Muséum national d'histoire naturelle, 19, rue Soufflot, Paris (5e).
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès sciences, 19, rue Cambon, Paris (1er).

Date de l'admission.

1906. **Maranne** (L.), pharmacien de 1re classe, à Allanche (Cantal).

1906. **Marcelet** (H.), chimiste, 4, rue Lepante, à Nice (Alpes-Maritimes).

1899. **March** (François), professeur au Lycée, à Bourg (Ain).

1907. **Marchand** (Marius), pharmacien de 1re classe, aux usines de la Richassière, à Genay (Ain).

1908. **Marcotte**, ingénieur-chimiste, 12, rue Valentin, à Levallois-Perret (Seine).

1901. **Marguery** (Félix), professeur à l'École de médecine et pharmacie, à Nantes (Loire-Inférieure).

1896. **Marie** (Ch.), chef de travaux de chimie physique à la Faculté des sciences, 98, rue du Cherche-Midi, Paris (6e).

1909. **Marqueyrol**, ingénieur des poudres et salpêtres, 11, rue de l'Arsenal, à Paris.

1897. **Marquis**, chef des travaux à la Faculté des sciences, 10, rue Charles-Divry, Paris (14e).

1908. **Martin** (F.), 1, rue Voltaire, à Poligny (Jura).

V 1885. **Martin** (Louis de), au château de Montrabech, par Lezignan (Aude).

*1910. **Martinand** (V.), ingénieur-chimiste, 110, Cours Lieutaud, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1894. **Massol**, directeur de l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

1899. **Masson** (Henri), 14, rue Sédillot, Paris (7e).

1891. **Matignon**, professeur au Collège de France, 17, boulevard Carnot, à Bourg-la-Reine (Seine).

1909. **Mauguin** (Ch.), licencié ès sciences, 45, rue d'Ulm, Paris (5e).

1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris (10e).

1909. **Mayer** (Dr A.), directeur adjoint du laboratoire de l'École des Hautes Études, 33, rue du Faubourg Poissonnière, Paris.

1905. **Méker** (Georges), ingénieur-chimiste, 63, rue de Colombes, à Asnières (Seine).

1888. **Meillère** (G.), 15, rue du Cherche-Midi, Paris (6e).

1909. **Mellié**, à Prignac et Cazelles, par Tauriac-le-Moron (Gironde).

1907. **Ménier** (Henri), industriel, 8, rue Alfred-de-Vigny, Paris (8e).

1903. **Mentrel** (R.-C.), à la Soudière de la Madeleine, par Varangeville (Meurthe-et-Moselle).

1905. **Merklen** (François), chimiste, 79, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1900. **Merle**, 1, rue Forest, Paris.

1874. **Mermet** (Achille), professeur au Lycée Charlemagne, chef de laboratoire à l'École centrale des Arts-et-Manufactures, 60, rue de Paris, à Joinville-le-Pont (Seine).

1887. **Meslans** (Maurice), 6, rue de Navarin, Paris (9e).

1908. **Mestrezat** (W.), chef de travaux à la Faculté de médecine, 3, avenue du Stand, à Montpellier (Hérault).

1911. **Meunier**, ingénieur, 27, Bacoss ut, à Györ (Hongrie).

1883. **Meunier** (Jean), Dr ès sciences, chef des travaux chimiques à l'École centrale, 17, rue Saint-Séverin, Paris (5e).

Date de l'admission.

1899. **Meunier** (Louis), chargé de cours à la Faculté des Sciences, à Lyon (Rhône).

1904. **Meyer** (André), ingénieur chimiste, préparateur de chimie au Collège de France, 33, boulevard Saint-Martin, Paris.

1904. **Meyer** (Dr Richard), Herzogl. techn. Hochschule, à Brunswick (Allemagne).

1892. **Michel** (Edmond), directeur de la succursale des Mines de Bouxvillers, 44, rue de Paris, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1905. **Michel** (Georges), ingénieur des Arts-et-Manufactures, 40, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

V 1887. **Michel** (Léopold), professeur adjoint à la Faculté des sciences de Paris, 54, boulevard Maillot, à Neuilly-sur-Seine (Seine).

1894. **Midy**, pharmacien de 1re classe, 10, rue du Commandant-Rivière, Paris.

1909. **Mignonac** (G.), ingénieur chimiste, à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

1898. **Miguirditchian** (Stepan), pharmacien, professeur de chimie à l'Ecole Idadi'i Mulki, à Brousse (Turquie d'Asie).

1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Jarville, 33, rue du Montet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1888. **Minguin**, professeur adjoint à la Faculté des sciences (Institut chimique), à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1897. **Miremont**, 3, rue Eugénie, à Saint-Mandé (Seine).

1903. **Mirocourt** (Henri), chimiste à la Manufacture lyonnaise de matières colorantes, 15, avenue Berthelot, à Lyon (Rhône).

1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié ès sciences physiques, 29, rue du Château-d'Eau, Paris (10e).

1888. **Moitessier** (Dr J.), professeur agrégé à l'École de médecine, 9, rue Nicolas, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine (Seine).

1898. **Mongin** (Henri), pharmacien, à Nogent-sur-Seine (Aube).

1902. **Moniotte** (Maurice), 18, rue des Patriarches, Paris.

1887. **Monnet**, 179, route de Genas, à Villeurbanne (Rhône).

1906. **Monségur**, 332, rue St-Honoré, Paris (1er).

1897. **Montaland** (Louis), 53, rue Custine, Paris.

1905. **Monteilhet** (A.), ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur-conseil, 90, boulevard Richard-Lenoir, Paris (11e).

1908. **Montholon** (le marquis Jean de), 1, square de La Tour-Maubourg, Paris.

1905. **Monvoisin**, chef des travaux de chimie à l'Ecole nationale vétérinaire d'Alfort, 67, avenue de Gravelle, Charenton (Seine).

1899. **Moog** (Robert), préparateur à la Faculté de médecine, 48, rue de Dunkerque, Paris (9e).

1907. **Moquay** (Étienne), pharmacien de 1re classe, 20, rue d'Albufera, à Vernon (Eure).

1897. **Morard** (G.), directeur technique et commercial de la Société San-Claudienne pour la fabrication de l'Ebonite, à Saint-Claude (Jura).

Date de l'admission.

V 1901. **Moraut** (Barthélemy), préparateur à l'Institut de chimie de la Faculté des sciences, 267, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).

1904. **Moreau** (Jules), licencié ès sciences, chimiste œnologue, à Belleville-sur-Saône (Rhône).

1890. **Moreigne** (Henri), 55, boulevard Pasteur, Paris (15e).

1898. **Morel** (Albert), 13, quai Claude-Bernard, à Lyon (Rhône).

1898. **Morin**, professeur à l'École de médecine, à Besançon (Doubs).

1901. **Morin** (Abbé L. J.), professeur de sciences au collège Joliette, à Joliette (Canada).

V 1880. **Morley** (Dr H.-Forster), 5, Lyndhurst Road, Hampstead, à Londres N. W. (Angleterre).

1912. **Mougin** (A.), ingénieur-chimiste, 64, rue Lamarck, Paris (18e).

1901. **Moulin**, pharmacien de 1re classe, à Rive-de-Gier (Loire).

1897. **Mouneyrat** (Dr), agrégé des Facultés de médecine, 15, rue Soufflot, Paris (5e).

1896. **Mourelo** (J.-R.), professeur à l'École supérieure des arts industriels, 14, Calle del Piamonte, Madrid (Espagne).

1894. **Moureu**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).

V 1890. **Moureu** (Charles), membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur à l'École supérieure de pharmacie, membre de l'Académie de médecine, 17, rue Soufflot, Paris (5e).

1911. **Mourier** (P.), ingénieur-chimiste, 12, rue du Progrès, à Montreuil-sous-Bois (Seine).

1896. **Mourlot** (A.), licencié ès sciences, 5, rue Herschel, Paris (6e).

1887. **Müller** (J.-A.), docteur ès sciences, professeur, 79, rue Michelet, à Alger (Algérie).

1889. **Müller** (Paul), professeur à l'Université, Institut chimique, 31, rue Victor-Hugo, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1872. **Muntz** (Achille), membre de l'Institut, professeur à l'Institut national agronomique, 14, rue de Condé, Paris (6e).

1908. **Muraour**, ingénieur à l'usine Poirrier, 115, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).

1910. **Muraour** (J.), ingénieur-chimiste, Maison Bérenger fils, à Grasse (Alpes-Maritimes).

1907. **Murat** (Marcel), licencié ès sciences, pharmacien de 1re classe, 49, rue Raymond, à Toulouse (Haute-Garonne).

1892. **Muttelet** (F.), Dr ès-sciences, 98, rue de Paris, à Vincennes (Seine).

1906. **Nachbaur** (I. P.), chef de service des essais au laboratoire du Génie militaire, 50, rue Saint-Louis, à Boulogne-sur-mer (Pas-de-Calais).

1908. **Naline**, pharmacien de 1re classe, 81, rue de Paris, à Saint-Denis (Seine).

1875. **Naudin** (L.), chimiste, 111 *bis*, rue de la Côte-Saint-Thibault, à Bois-Colombes (Seine).

1903. **Neveu** (Raoul), constructeur d'appareils en verre soufflé, 35, rue de la Montagne-Sainte-Geneviève, Paris (5e).

1903. **Nicloux** (Maurice), professeur agrégé à la Faculté de médecine, assistant au Muséum national d'histoire naturelle, 15, rue Duguay-Trouin, Paris (6e).

Date de l'admission.

V 1902. **Nicolardot**, 95, rue de Vaugirard, Paris (6e).

1901. **Nicolas** (Emile), professeur de chimie et de physique à l'Ecole vétérinaire, à Toulouse (Haute-Garonne).

1907. **Nicole** (Adolphe), docteur ès sciences (de l'Université de Tubingen, Allemagne), dans la Société anonyme des produits Frédéric Bayer et Cie, 5, cité Paradis, Paris (10e).

1894. **Nietzberg**, usine de Challex (Ain).

V 1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).

V 1902. **Nomblot**, préparateur de chimie appliquée à la Faculté des sciences, 138, avenue Daumesnil, Paris (12e).

1909. **North** (H.-B.), Rutgers College, New-Brunswick, New-Jersey (U.S.A.).

V 1879. **Norton** (Dr Thomas-Herbert), Ce the John Crerar Library, Chicago, Illinois (U. S. A.).

V 1906. **Nourry** (Claudius), secrétaire général de la Société d'alimentation végétale rationnelle et d'hygiène alimentaire, 92, rue Richelieu, Paris (1er).

1910. **Oakley** (R. O'F.), chimiste, 25, Southampton Bulldings, Patent Office, à Londres (Angleterre).

1906. **Obdulio Fernandez y Rodriguez**, professeur titulaire de la Facultad de Farmacia, à Grenade (Espagne).

1901. **Oddo** (Giuseppe), directeur de l'Institut de chimie générale de l'Université à Pavie (Italie).

1883. **Ogier** (Jules), membre du Comité consultatif d'hygiène publique, chef du laboratoire de toxicologie, à la Préfecture de police, 7, cité Vaneau, Paris (7e).

1893. **Oliviero**, ex-préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-la-Reine, à Boulogne-sur-Seine (Seine).

1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner, à Cognac (Charente).

1906. **Osa** (A. S. de), docteur en philosophie, 45, rue de Courcelles, à Paris (8e).

V 1884. **Osmond**, 7, rue de l'Ermitage, à Saint-Leu (Seine-et-Oise).

1888. **Ossipoff** (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Institut technologique, à Kharkow (Russie).

1891. **Otto** (Marius), Dr ès sciences, 44, avenue du Bois-de-Boulogne, Paris (16e).

1899. **Ouvrard**, maître de conférences adjoint à la Faculté des sciences de Paris, 91, Grande-Rue, à Bourg-la-Reine (Seine).

1897. **Padova** (Robert), 357, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1896. **Pagès**, 34, boulevard Henri-IV, Paris (4e).

1905. **Pagès** (Georges), ingénieur agronome, professeur à l'École nationale des Industries agricoles, à Douai (Nord).

1900. **Pagès** (Jean), pharmacien de 1re classe, ex-préparateur de chimie minérale, minéralogie et hydrologie, à Magalas (Hérault).

1906. **Pailheret**, professeur à l'Ecole nationale d'agriculture, 10, quai Richemont, à Rennes (Ille-et-Vilaine).

1904. **Paillée** (Raphaël), pharmacien-chimiste de 1re classe, 16, rue Saint-Yon, à la Rochelle (Charente-Inférieure).

Date de l'admission.

1911. **Pâris** (A.), pharmacien, ex-interne des Hôpitaux de Paris, 1, rue de Châteaudun, Paris (9e).

1908. **Pascal** (P.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 103, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).

1905. **Pascalis**, ancien président de la Chambre syndicale des Produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris (3e).

1908. **Pastureau** (J.), pharmacien-major à l'hôpital du Dey, à Alger (Algérie).

1910. **Pasztor** (Béla), ingénieur de la Société anonyme des produits chimiques, 14, rue du Manoir-Queval, à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure).

1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, 2, rue Ambroise Paré, Paris (10e).

1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).

1905. **Paulmyer** (Louis), chimiste à l'usine Fournier, 46, rue d'Anvers, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1890. **Péchard**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris (6e).

1910. **Peille** (Marius), ingénieur-chimiste, à Espéraza (Aude).

1898. **Pélabon** (H.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 85, rue Jeanne-d'Arc, à Lille (Nord).

1902. **Pelet** (Dr), professeur à l'Université, 19, rue de la Solitude, à Lausanne (Suisse).

1905. **Pellerin** (Auguste), industriel, 30, rue de Grammont, Paris (2e).

1901. **Pelletier** (Michel), ingénieur-chimiste, 18, rue Chanzy, Paris (11e).

1911. **Pépin** (G.), docteur de l'Université, 25, rue Franklin, à Asnières (Seine).

1905. **Pérard** (Joseph), ingénieur des Arts-et-Manufactures, licencié ès sciences, 42, rue Saint-Jacques, Paris (5e).

1900. **Perdrix** (Léon), professeur de chimie générale à la Faculté des sciences, 6, rue des Minimes, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1902. **Périno** (Albert), chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Bordeaux, 7, rue de l'Hôtel-des-Postes, à Nice (Alpes-Maritimes).

1910. **Péroux** (E.), capitaine d'infanterie de marine en retraite, 11, rue des Canus, à Maisons-Laffitte (Seine-et-Oise).

1900. **Perraudin**, pharmacien, 70, rue Legendre, Paris (17e).

1902. **Perret** (Dr A.-H.), à Cires-les-Mello (Oise).

1893. **Perrier** (Gustave), professeur-adjoint à la Faculté des sciences, à Rennes (Ille-et-Vilaine).

1902. **Perrin** (Félix), chimiste, 7, rue Sala, à Lyon (Rhône).

1908. **Perrin** (Jean), chargé du cours de chimie physique à la Faculté des sciences, 106, boulevard Kellermann, Paris (13e).

1911. **Perron** (Mlle M.), licenciée ès sciences, 7 *bis*, rue Laromiguière, Paris (5e).

V 1860. **Petit** (A.), pharmacien, 8, rue Favart, Paris (2e).

1903. **Peytel** (Pierre), ingénieur agronome, 6, rue Saint-Philippe-du-Roule, Paris (8e).

1899. **Philippe** (L. H.), préparateur au Muséum national d'histoire naturelle, 48, rue de la Clé, Paris (5e).

Date de l'admission.

1908. **Picard**, pharmacien de 1re classe, 61, rue du faubourg Stanislas, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1903. **Pieraerts** (Joseph), 31, rue de Menapiens, Etterbeck, à Bruxelles (Belgique).

1909. **Pichon** (A.), pharmacien de 1re classe, à Trois-Moutiers (Vienne).

1890. **Pictet** (Amé), professeur à l'Université, 13, rue Bellot, à Genève (Suisse).

1898. **Pierron** (Paul), chef des Travaux à l'École de chimie de l'Université, 1, rue d'Algérie, à Lyon (Rhône).

1898 **Pillet** (Louis), 90, rue Dufrance, à Vincennes (Seine).

1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée, 32, rue Grandville, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1910. **Pisovschi** (E.), ingénieur-chimiste, 9, rue Paladi, à Jassy (Roumanie).

1907. **Piutti**, professeur à l'Université, à Naples (Italie).

1908. **Plancher** (G.), professeur à l'Université, à Parme (Italie).

1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).

1898. **Poli** (Théodore), pharmacien de 1re classe, 15, cours Napoléon, à Ajaccio (Corse).

1893. **Polonowsky** (Max.), villa Médicis, 35, rue de l'Arbalète, Paris (5e).

V 1874. **Poorter** (E. de), chimiste, 4, rue des Moineaux, à Gand (Belgique).

1894. **Porcher**, professeur de physique et de chimie à l'École nationale vétérinaire, à Lyon (Rhône).

1875. **Portes**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 23, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.

1903. **Posternak** (Dr), à Montana-Vermala, sur Sierre (Valais), (Suisse).

1906. **Pouget** (J.), chargé du cours de chimie agricole à l'École supérieure des sciences, à Alger (Algérie).

1907. **Pouilh** (Jules), pharmacien, 30, rue de Paris, à Ivry (Seine).

1906. **Poulard**, pharmacien, 61 boulevard Malesherbes, Paris (8e).

1888. **Poulenc** (Camille), docteur ès sciences, usine Poulenc, à Ivry-Port (Seine).

1902. **Pozzi-Escot**, Profesor, Ingéniero Quimico, Direttore de Laboratorio nacional de microbiologia, Casilla, 446-456, Lima, Pérou (Amérique du Sud), via New-York Panama.

1900. **Président** (Le) de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, 156, boulevard de Magenta, Paris (10e).

1870. **Prud'homme** (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris (17e).

1906. **Prunier** (Georges), 6, avenue Victoria, Paris (4e).

1901. **Quennessen** (L.), 40, rue François-Ier, Paris (8e).

1896. **Quillard** (Charles), 111, boulevard de l'Hôpital, Paris (13e).

V 1896. **Quiroga** (Athanasio), professeur à l'Université, Calle Montevideo, 1031, à Buenos-Ayres (République Argentine).

1902. **Rabaut** (Pierre-Charles), chimiste, 116, quai de Tounis, à Toulouse (Haute-Garonne).

1909. **Radulesco** (J.-J.), chef du Laboratoire de la poudrerie de Dudesti, professeur à l'École polytechnique de Bucarest, poudrerie de l'État, à Dudesti (Roumanie).

Date de l'admission.

1911. **Ramart** (Mme), licenciée ès sciences, 8, avenue du Maine, Paris (14e).

1911. **Raoult** (Fr.), essayeur des monnaies, 38, boulevard Voltaire, Paris (11e).

1906. **Raquet** (Désiré Alphonse), maître de conférences à la Faculté libre, 11, rue de Toul, à Lille (Nord).

1901. **Rasetti**, pharmacien, 20, rue Jouvenet, Paris.

1905. **Raynaud**, préparateur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).

1909. **Réaubourg** (G.), docteur en pharmacie, 1, rue Raynouard, Paris.

1897. **Rebière** (maison Comar), 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris (5e)

1884. **Recoura**, doyen de la Faculté des sciences, à Grenoble (Isère).

1894. **Régnard** (Dr Paul), directeur de l'Institut national agronomique, directeur de l'Institut océanographique, directeur adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 195, rue Saint-Jacques, Paris (5e).

1905. **Regnier** (J.), constructeur d'instruments de physique et de chimie, 10, rue Victor-Cousin, Paris (5e).

1911. **Reignard** (M.), licencié ès sciences, chimiste de la maison J. Dupont, à Argenteuil, 24, rue de Turin, Paris (9e).

V 1878. **Rémont** (Albert), 91, avenue Niel, Paris (17e).

1901. **Rengade** (Etienne), docteur ès sciences, chef des travaux à la Faculté des sciences, 10, rue Daguerre, Paris (14e).

1892. **Réquier**, pharmacien en chef de l'Asile, à Villejuif (Seine).

1878. **Reverdin** (Fr.), 44, avenue gare des Eaux-Vives, à Genève (Suisse).

V 1891. **Reverdy** (G.), à Machecoul (Loire-Inférieure).

1889. **Rey-Pailhade** (de), 18, rue St-Jacques, à Toulouse (Haute-Garonne).

1888. **Reychler** (Dr Albert), professeur honoraire de l'Université de Bruxelles, Saint-Nicolas (Waas) (Belgique).

1903. **Reyes** (Dr François B.), 157, avenue Malakoff, Paris (16e).

1910. **Reynaud** (Cl.), directeur de l'Usine de la Soie artificielle à Givet (Ardennes).

1897. **Reynès** (E.), 48, rue Montaux, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1864. **Riban** (J.), professeur honoraire à la Faculté des sciences et à l'École nationale des Beaux-Arts, 85, rue d'Assas, Paris (6e).

1878. **Richard** (J.-Auguste), directeur de la Société céramique, 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).

V 1889. **Richards** (Edgar), 60, Ayrault Street, Newport, Rhode-Island (Etats-Unis).

1898. **Richaud**, pharmacien en chef de l'hospice d'Ivry-sur-Seine (Seine).

1897. **Riche** (Ch.), directeur technique de l'usine de la Société normande des dérivés du lait, à Bretteville l'Orgueilleuse (Calvados).

V 1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 15, rue de l'Université, Paris (7e).

1907. **Rilliet** (Auguste), 16, rue Bellot, à Genève (Suisse).

1880. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie agricole à l'université d'Helsingfors (Finlande).

1908. **Ritz** (F. O.), 266, Elgin Avenue, Maida Vale, à Londres (Angleterre).

Date de admission.

1893. **Rivals** (Paul), maître de conférences à la Faculté des sciences, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1912. **Rivat** (G.), Dr ès sciences, 36, Cours Morand, à Lyon (Rhône).

1901. **Rivier** (Henri), professeur de chimie, 2, Parcs, à Neuchâtel (Suisse).

1897. **Robin** (M.), pharmacien, 125, avenue des Champs-Élysées, Paris (8e).

V 1887. **Robin** (A.), professeur à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 18, rue Beaujon, Paris (8e).

1903. **Robyn**, à l'Institut de chimie, à Lille (Nord).

1900. **Roberto-Lepetit** (Dr), à Garezzio (Italie).

1896. **Rocha** (Joao), préparateur de chimie à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).

1899. **Rochat**, ingénieur, 2, rue du Marché-Saint-Honoré, Paris (1er).

1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 24, rue Lanterne, à Lyon, (Rhône).

1904. **Rocherolles** (Jacques), 10, rue d'Athènes, Paris (9e).

1882. **Rocques** (Xavier), chimiste-expert des tribunaux de la Seine, 108, route des Petits-Ponts, à Pantin (Seine).

1903. **Rodié** (Joseph), ingénieur chimiste, Castelnau-le-Lez (Hérault).

1904. **Rœderer**, Dr ès sciences, ingénieur chimiste, Saline de Saint-Nicolas-du-Port (Meurthe-et-Moselle).

1907. **Roger**, pharmacien de 1re classe, place Louis XII, à Blois (Loir-et-Cher).

1888. **Rogier**, pharmacien de 1re classe, 19, avenue de Villiers, Paris (17e).

1901. **Rogow** (M.), chimiste diplômé de la Faculté de Saint-Pétersbourg, 56, rue Zacharjewskaja, à Minsk (Russie).

1908. **Roman**, chef de travaux à l'École de chimie, à Lyon (Rhône).

1894. **Romburgh** (Dr P. van), professeur à l'Université à Utrecht (Hollande).

1907. **Ronchèse**, ancien interne en pharmacie, 2, rue Vernier, à Nice (Alpes-Maritimes).

1905. **Roos** (Lucien), directeur de la Station œnologique à Montpellier (Hérault).

1897. **Roques** (Ferdinand), pharmacien de 1re classe, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris (4e).

1907. **Rosenblatt** (Mme), docteur ès sciences de l'Université de Genève, 6, rue Brown-Séquard, Paris.

1865. **Rosenstiehl** (Aug.), professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 171, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).

1911. **Rost** (H.), ingénieur-chimiste, 22, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6e).

1904. **Rougelet-Delâttre** (Joseph), essayeur du commerce, chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Paris, 108, Grande-Rue, à Montgeron (Seine-et-Oise).

1905. **Rouquet** (Henry), pharmacien-chimiste, boulevard de la République, à Agen (Lot-et-Garonne).

1900. **Roure** (Louis), fabricant de matières premières pour la parfumerie, à Grasse (Alpes-Maritimes).

Date de l'admission.

1881. **Roussel** (Émile), 144, rue de l'Epeule, à Roubaix (Nord).

1911. **Roustchinsky** (A. **de**), étudiant en chimie, 56, boulevard de la Pépinière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1904. **Roux** (Eugène), docteur ès sciences, chef du service de la répression des fraudes au Ministère de l'Agriculture, 42 *bis*, rue de Bourgogne, Paris.

1908. **Roux** (François), chimiste à la Société minière russe du Donetz, à Makeevka (Russie).

1883. **Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences à Poitiers (Vienne).

1889. **Rouyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1904. **Roy** (Édouard), ingénieur chimiste, 28, rue de Châteaudun, Paris (9e).

1898. **Rubenovitch**, préparateur à la Faculté des sciences, 238, boulevard Raspail, Paris (14e).

1902. **Sabanejeff**, professeur à l'Université, à Moscou (Russie).

V 1879. **Sabatier** (Paul), correspondant de l'Institut, doyen de la Faculté des sciences, 11, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).

1910. **Saget** (H.), ingénieur chimiste, 21, avenue Félix-Faure, Paris (15e).

1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri-IV, Paris (4e).

1902. **Salgués**, ingénieur des arts et manufactures, 50, boulevard de Strasbourg, à Toulouse (Haute-Garonne).

1909. **Saloz** (O.), expert des tribunaux, 9, rue Croix-Baragnon, à Toulouse (Haute-Garonne).

1909. **Sanchez** (J. A.), chef de section au bureau de chimie du Ministère de l'Agriculture, 2467, calle Malabia, à Buenos-Ayres (République Argentine).

1907. **Sanna** (Andrea), professeur à l'Institut technique, Casale Montferrato (Italie).

1906. **Santos** (José Antonio **dos**), chimiste au Laboratoire d'Hygiène, 23, rue de Laranjal, à Porto (Portugal).

1905. **Saporta** (Comte **de**), 3, rue Philippy, à Montpellier (Hérault).

1905. **Sariac** (René **de**), pharmacien, à Mazamet (Tarn).

1901 **Satie** (Conrad), chef du laboratoire de la maison Jeancard et Gazau, 93, rue de Fréjus, à Cannes (Alpes-Maritimes).

1905. **Saugon** (Louis), directeur de l'usine Visseaux, 22, rue Berjon, à Lyon-Vaise (Rhône).

1905. **Sauton** (Benjamin), expert chimiste près du tribunal civil, 32, rue de Lancry, Paris.

V 1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).

1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).

1911. **Schild** (M.), ingénieur-chimiste, 45 *bis*, rue de la Légion-d'Honneur, à Saint-Denis (Seine).

1861. **Schlœsing** (Th.), membre de l'Institut, 63, quai d'Orsay, Paris (7e).

1890. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Cure, Paris (16e).

1899. **Schmitt**, docteur en médecine, 229, rue Saint-Honoré, Paris (8e).

V 1905. **Schneider** et Cie, au Creusot (Saône-et-Loire).

V 1905. **Schneider** et Cie, 42, rue d'Anjou, Paris (8e).

Date de l'admission.

1907. **Schober** (William B.), professeur of Chemistry, Lehigh University, à South Bethleem, Pennsylvania (Etats-Unis).

1909. **Schoen** (M.), directeur technique de l'usine Huillard et Cie, 92, boulevard Haussmann, Paris (8e).

1911. **Schwers** (F.), docteur ès sciences, 10, rue de Sélys, à Liège (Belgique).

1910. **Sehnal** (J.), docteur ès sciences de l'Université de Paris, ép. 942, Podlipného ul, à Prague VIII (Bohême).

1904. **Seisson** (Louis), 36, rue de la République, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1909. **Séjournet** (J.), pharmacien de 1re classe, 23 *bis*, rue de St-Germain, Chatou (Seine-et-Oise).

1905. **Semichon**, ingénieur agronome, directeur de la Station agricole de Narbonne (Aude).

1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue de la Fonderie, à Toulouse (Haute-Garonne).

1905. **Sestini** (Quirino), professeur à l'Institut technique royal, à Bergame (Italie).

1910. **Sevestre** (H.), ingénieur chimiste, 10, rue Saint-Anastase, Paris.

1892. **Seyewetz** (A.), sous-directeur de l'École de Chimie industrielle, à Lyon (Rhône).

1884. **Silva** (Antonio Joaquim Ferreira da), professeur à l'École polytechnique, Laboratoire municipal, 41, rua de Laranjal, Porto (Portugal).

1895. **Silva** (Luiz Rebello da), professeur de chimie à l'Institut agronomique, 10, Largo do Limoero, Lisbonne (Portugal).

1910. **Simon** (H.), professeur, bibliothécaire de la Kgl. technischen Hochschule, à Berlin (Allemagne).

1912. **Simonot** (E.), Dr en pharmacie, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie, 20, rue Croix-de-Séguey, à Bordeaux (Gironde).

1891. **Sisley** (Paul), 58, cours Morand, à Lyon (Rhône).

1897. **Smith** (F. Warren), à Provo City, Utah (U. S. A.).

1905. **Sœrensen** (S. P. S.), chef du service de chimie biologique au Laboratoire de Carlsberg, Carlsbergvej, 10, à Copenhague Valby (Danemark).

1908. **Sofianopoulos** (Ath. J.), chef des Laboratoires à l'École polytechnique, 6, rue Panos, à Athènes (Grèce).

1902. **Solvay**, directeur de l'usine, le Salin-de-Giraud, par Arles (Bouches-du-Rhône).

1901. **Sommelet**, pharmacien en chef de la Maison Municipale de Santé, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

1909. **Sordes**, industriel, 11, rue Jules-Ferry, à Suresnes (Seine).

1897. **Soulès**, à Lattainville, par Chaumont-en-Vexin (Oise).

1904. **Staehling**, docteur ès sciences, 6, rue Dufetel, à Versailles (Seine-et-Oise).

1905. **Stalars** (Lucien), ingénieur chimiste, 100, rue Jacquemars-Gielée, à Lille (Nord).

Date de l'admission.

1901. **Steche** (Albert), docteur ès philosophie, maison Heine et Cie, Schreber-Strasse, à Leipzig (Allemagne).

1896. **Steiner** (Arnold), directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et Cie, à Bâle (Suisse).

1906. **Sterba** (Jean), assistant de chimie à l'Université Tchèque, Kral Vinohrady Prichmagerova, 8, à Prague (Autriche).

1907. **Stieglitz** (Julius), ph. doctor, Kent Chemical Laboratory, University, à Chicago (États-Unis).

1911. **Stock** (A.), professeur à la Technische Hochschule, 6, Parkstrasse, à Breslau (Allemagne).

1912. **Stockhausen** (Fr.), fonctionnaire de la deutsche Gold und Silberscheideanstalt (A. G.), 759, Weissfrauenstrasse, à Francfort-s-le-Mein (Allemagne).

1902. **Surre**, directeur du Laboratoire municipal, 17, rue de Rémusat, à Toulouse (Haute-Garonne).

1909. **Sutter**, 53, avenue de Neuilly, à Neuilly-sur-Seine (Seine).

1903. **Taboury** (Félix), chargé d'un cours complémentaire à la Faculté des Sciences, 1, boulevard du Peyrou, à Montpellier (Hérault.)

1891. **Taffe** (Henri), chimiste de l'octroi, 80, boulevard Gambetta, à Nice (Alpes-Maritimes).

1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).

1897. **Tailleur** (Paul), ancien professeur à l'École de médecine de Besançon, 37, Grande-Rue, à Fontainebleau (Seine-et-Marne).

V 1880. **Tanret** (Charles), 10, rue du Commandant-Rivière, Paris (8e).

V 1899. **Tanret** (Georges), 10, rue du Commandant-Rivière, Paris (8e).

1901. **Tarbouriech**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

1893. **Tassilly**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, chef des travaux à l'École de physique et de chimie, 11, rue Lagarde, Paris (5e).

1906. **Ter Meulen**, professeur de chimie à la « Technische Hovgeschool », à Delft (Hollande).

1909. **Terrisse** (M.), docteur ès sciences, 1 *bis*, chemin de Florissant, à Genève (Suisse).

1901. **Theulier** (Eugène), ingénieur, chimiste, 52 bis, rue d'Erlanger, Paris (16e).

1904. **Thévenaz** (Dr William), chez MM. William Pearson, Ltd, Clough Road, à Hull (Angleterre).

1907. **Thomas** (Pierre), préparateur à la Faculté des sciences et à l'Institut Pasteur, 199, rue de Vaugirard, Paris (15e).

1905. **Thomas** (Sully), directeur du Laboratoire municipal, 33, rue de Lampèze, à Nîmes (Gard).

1895. **Thomas** (Victor), professeur adjoint à la Faculté des sciences, 11, boulevard de Gergovie, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1899. **Thompson** (Albert), chimiste, 38, rue de Passy, Paris (16e).

1903. **Thurneyssen**, ancien élève de l'École Polytechnique, successeur de la maison Alvergniat-Chabaud, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6e).

Date de l'admission.

1897. **Tiffeneau**, professeur agrégé à la Faculté de Médecine, pharmacien en chef de l'hôpital Boucicaut, 12, rue Rosa-Bonheur, Paris (15e).

1911. **Tirard** (A.), directeur de l'Usine F. Roques, 26, rue Ardoin, à Saint-Ouen (Seine).

1903. **Tisserand** (Henri), pharmacien de 1re classe, 106, rue Caulaincourt, Paris (18e).

1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université, à Gœttingen (Allemagne).

1911. **Tonnay-Charente** (le Prince de), 1, rue Saint-Dominique, Paris (7e).

1910. **Tournade** (J. de), chimiste des établissements A. Rostand et fils, 59, boulevard Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône)

1904. **Trannoy** (René), préparateur au Collège de France, 8, rue Madame, Paris (6e).

1890. **Tredez**, pharmacien, 67, rue de Paris, à Montreuil-sous-Bois (Seine).

V 1908. **Trillat** (A.), chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, 7, rue de l'Alboni, Paris (16e).

1905. **Trimbach** (R.), docteur en pharmacie, ingénieur-chimiste, produits chimiques, 21, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1908. **Tsakalotos** (E.), professeur agrégé à l'Université, 8, rue Lycurgue, à Athènes (Grèce).

1908. **Ultée** (A. J.), docteur ès sciences, directeur de la station agronomique, à Djember (Java).

1904. **Urbain** (Edouard), ingénieur chimiste, usine du Radium, 12, rue Hoche, à Nogent-sur-Marne (Seine).

1895. **Urbain** (G.), professeur à la Faculté des sciences de Paris, à la Sorbonne, Paris (5e).

1902. **Vadam** (Philippe), ancien expert au Laboratoire municipal, 9, rue Mogador, Paris (9e).

1894. **Vaillant** (Victor), 87, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).

1896. **Valeur** (Amand), secrétaire-général de la Société chimique de France, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 73, boulevard Montparnasse, Paris (6e).

1901. **Vallée**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 2, rue Desmazières, à Lille (Nord).

1904. **Vallée** (E.), 2, rue des 8-Prêtres, à Douai (Nord).

1895. **Van de Velde** (A. J.), professeur à l'Institut supérieur des fermentations, directeur du Laboratoire chimique et bactériologique de la ville, 20, Houtbriel, à Gand (Belgique).

1907. **Van Engelen**, professeur à l'Université, directeur de l'École de Pharmacie, 67, rue Berckmans, à Bruxelles (Belgique).

1885. **Varet**, docteur ès sciences, 4, rue des Abbesses, Paris (18e).

1910. **Vavon** (G.), agrégé de la Faculté des sciences, 45, rue d'Ulm, Paris, (5e).

1910. **Velluet** (M.), pharmacien de 1re classe, chimiste analyste, 17, rue Soufflot, Paris (5e).

1860. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1880. **Verneuil** (Aug.), professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 80, boulevard Saint-Germain, Paris (5e).

Date de l'admission.

1898. **Wheeler** (Edward), 79, Chapel St. Albany, New-York (U. S. A.).

1905. **Wilhelm** (Georges), chimiste, à la Savonnerie Ch. Roux (Ch. Canaple, succ.), 79, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1905. **Willstaetter** (Richard), professeur de chimie à l'Université, 25, Bergstrasse, à Zurich (Suisse).

1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 66, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, à Bruxelles (Belgique).

1895. **Winter** (J.), chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 44, rue Saint-Placide, Paris (6e).

1905. **Wintrebert** (l'abbé L.), directeur au Séminaire de Philosophie, à Issy-les-Moulineaux (Seine).

1912. **Wœhler** (Lothar), directeur de l'Institut de chimie de la deutsche technische Hochschule, 10, Hobrechtstrasse, à Darmstadt (Allemagne).

1910. **Wohlgemuth** (H.), préparateur à la Faculté des Sciences, 46, rue de l'Université, Paris (7e).

1910. **Wolk** (D.), docteur ès sciences, chez M. le Dr Borkowsky, 11 bis, rue d'Orléans, à Neuilly (Seine).

1906. **Wuyts** (H.), professeur à l'Université libre, 65, rue de Gravelines, à Bruxelles (Belgique).

1868. **Wyrouboff** (G.), professeur au Collège de France, 20, rue Lacépède, Paris (5e).

1909. **Ydrac**, docteur en pharmacie, expert près les tribunaux, Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées).

1883. **Zaboudski** (Grégoire G.), général-lieutenant, professeur à l'Académie d'artillerie, 21, Zachariewskaja, à Saint-Pétersbourg (Russie).

1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).

1903. **Zelinsky** (Nicolas), professeur à l'Université, à Moscou (Russie).

1908. **Zotier** (E. J.), pharmacien, 22, rue du Parc, à Fontenay-sous-Bois (Seine).

MM. les Membres sont instamment priés de donner connaissance au Secrétaire Général des changements survenus dans leurs adresses.

---

5 Janvier 1912 4e série, t XI-XII, n° 1

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

ET LES BREVETS FRANÇAIS

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, G. BERTHAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, LINDET, L. MAQUENNE.

RÉDACTEURS :

MM. V. AUGER, A. BINET, BLAISE, L. BOURGEOIS, P. CARRÉ, A. CORVISY, DIENERT, MARCH, MARIE, F. REVERDIN, SOMMELET, P. THOMAS, V. THOMAS, VALEUR, VÈZES, WAHL.

Rédacteur en chef : M. R. MARQUIS.

APR 15 1912

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires ..... Tome XI, p. 1 à 48
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XII p. 1 à 61

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

UN AN : Paris, 35 fr. — Départements, 37 fr. — Union postale, 38 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux **Bureaux de la Société**, *44, rue de Rennes.*

PARIS

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1912

Secrétaire général. **P. FREUNDLER, 44, rue de Rennes, Paris.**

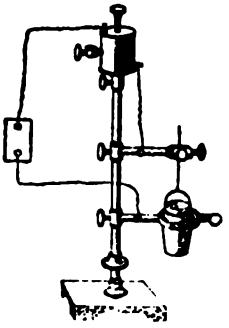
DEUX MÉDAILLES D'OR, PARIS 1900

Hors concours. Membre du Jury. Paris, 1889; Liège, 1905; Milan, 190[illegible]; Lond[illegible]

Maison ROSELEUR

GEORGES PASCALIS

Ancien Élève de l'École Polytechnique.



Produits chimiques industriels et de labo[illegible] Matériel général d'Électrolyse industrielle. — [illegible] d'installations de laboratoires pour analyses [illegible] tiques. — Rhéostats brevetés très sensibles et [illegible] sions extrêmement réduites, pouvant se plac[illegible] tiges mêmes des supports d'électrolyse. — A[illegible] tres et voltmètres à boîtiers inoxydables. — [illegible] tous systèmes. — Dynamos à basse tension [illegible] mulateurs. —. Appareils d'Electrolyse en [illegible] Riche, Riban, Leuckow, etc. — Tableaux [illegible] lyses multiples.

5, rue Chapon, PARIS

FABRIQUES

de Produits de Chimie Organ[illegible]

DE LAIRE

USINES : 47, Quai des Moulineaux, ISSY (Seine) et CALAIS (Pas-d[illegible]

Parfums Synthétiques, Produits Pharmace[illegible]

GRANDS PRIX

PARIS, 1889 ET 1900, MILAN, 1906, BRUXELLES, [illegible]

SANKA CAFÉ NATUREL EN GRAINS DÉC[illegible]

SOMMAIRE DU N° 1

Pages.

Budget prévisionnel de 1912 1
Extraits des procès-verbaux des séances 3

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

BAUBIGNY (H.). La fluoresceine comme révélateur du brome 12
BOUCHONNET (A.). Action de la chaleur sur les ocres (*suite*). Modifications allotropiques 6
DUVAL (H.). Réfraction moléculaire de composés azoïques 17
PASCAL (Paul) et NORMAND (Léon). Recherches sur la décomposition des aldazines par la chaleur (3e note) 21
WAHL (A. et SILBERZWEIG (C.) Sur les éthers méthoxy-benzoylacétiques 25

BIBLIOGRAPHIE.

BARBET (E.). La Vinerie 37
MÉKER (P.). Soude, potasse, sels 36
PERSOZ (Jules). Matières cellulosiques, Cellulose, Papiers, Soie artificielle, Bois, Paille, Fibres. 35

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

ANDRÉ (E.). Combinaison des amines avec les cétones acétyléniques. Préparation d'aminocétones éthyléniques β-substituées 41
ANDRÉ (G.). Sur la diffusion des matières salines à travers certains organes végétaux 48
ASTRUC (A.). Sur la perte en acide cyanhydrique que subit l'eau distillée de laurier-cerise durant sa conservation et par traitement au noir animal 43
AUGER (V.) et GABILLON (M.). Nouveau procédé de dosage de l'acide sulfurique et des sulfates. 38
BERNIER (R.) et PERON (G.). Dosage de petites quantités d'iode dans l'organisme 45
BERNIER (R.) et PERON (G.). Dosage de petites quantités d'iode applicable aux liquides de l'organisme 45
BIELECKI (J.). Sur le rôle des matières minérales dans la formation de la protéase charbonneuse 48
BIERRY (H.), HENRI (V.) et RANC (A.). Action des rayons ultra-violets sur le saccharose 38
BLAISE (E. E.) et PICARD (L.). Action des chlorures des acides α-alcoxyles sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc 39
BLAISE (E. E.) et PICARD (L.). Action des chlorures d'acides α-alcoxyles sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc 40
BLANC (G.). Sur quelques méthodes de dosage des nitrites dans les eaux 38
BOUGAULT (J.). Transformation de l'acide α,δ-phénylpentènique en son isomère γ-δ 42
BOURDET (L.). Sur l'essai du chloral 44
BOURDET (L.). Sur les résines de scammonée 44
BOURDET (L.). Sur l'essai de la terpine 44
BOURDET (L.). Arséniate de sodium officinal 44
BOURQUELOT (Em.) et FICHTENHOLZ (Mlle A.). Sur le glucoside des feuilles de poirier, sa présence dans les feuilles des diverses variétés ; sa recherche dans le tronc et la racine 43
BOURQUELOT (Em.) et FICHTENHOLZ (A.). Sur la glucoside des feuilles de poirier. Sa présence dans les feuilles des diverses variétés. Sa recherche dans le tronc et la racine 43
BRETEAU (P.). Méthode de destruction complète des matières organiques pour la recherche des poisons minéraux 38
BRIDEL (M.). Sur la méliatine, glucoside nouveau retiré du trèfle d'eau 43
BRIDEL (M.). La méliatine, nouveau glucoside, hydrolysable par l'émulsine, retiré du trèfle d'eau 47
CHAUCHARD (A.) et MAZOUÉ (Mlle B.). Action des rayons ultra-violets sur l'amylase, l'invertine et le mélange de ces deux diastases 48
DARZENS (G.). Condensation des dérivés halogénés avec l'éther β-β-diméthylglycidique 39
DARZENS (G.) et ROST (H.). Sur quelques dérivés du butylcyclohexane 42
DE BOURDEAUX (M.). Dosage de la morphine dans l'opium et les préparations opiacées 44
DELEZENNE (C.) et LEDEBT (Mlle). Formation de substances hémolytiques et de substances toxiques aux dépens du vitellus de l'œuf soumis à l'action du venin de cobra 48
DESGREZ (A.). Sur la toxicité de deux nouveaux nitrites et l'action antitoxique de l'hyposulfite de soude vis-à-vis de l'un d'eux 48
DHÉRÉ (Ch.) et SOBOLEWSKI (S.). Influence de la température sur l'acidité des protéines et de leurs dérivés 46
FERNBACH (A.) et SCHOEN (M.). Quelques observations sur le mécanisme du fonctionnement des diastases protéolytiques 48
FLEURENT (E.) et LEVI (L.). Sur une méthode de détermination exacte des cendres dans l'analyse des matières végétales et animales 38
GAUTIER (A.) et MOUREU (C.). Examen d'une eau thermale nouvelle, présentée comme jouissant d'une étude physico-chimique médicale d'eau minérale. — Méthodes de dosage de faibles quantités de lithium, manganèse, antimoine, brome, fluor, gaz rares, etc 38
GERBER. Les diastases du latex du caoutchouc (Hevea brasiliensis, Hevea papyrifera L.) 47
GODCHOT (M.) et TABOURY (F.). Sur l'hydrogénation catalytique de la cyclopentanone 42
GRIGNARD (V.). Sur deux nouvelles méthodes de synthèse des nitriles 42
GRIGNARD (V.) et COURTOT (Ch.). Sur quelques nouveaux dérivés de l'indène 42
HALLER (A.) et BAUER (E.). Action de l'éther chlorocarbonique sur des cétones sodées au moyen de l'amidure de sodium 41
HÉBERT (A). Sur la décomposition pyrogénée des xanthates métalliques 44

SUITE DU SOMMAIRE

Pages.

HUERRE (R.). Sur la graisse de cochenille et la présence d'acide linoléique dans cette graisse 44
KAYSER (E.). Influence des humates sur les micro-organismes 45
LEUTIER (A.). Note sur l'écorce de laurier-rose 45
LINDET (L.). Sur le pouvoir rectif des cellules végétales vis-à-vis du dextrose et du lévulose. 43
LISBONNE (M.). Coagulation de l'amidon par la salive et le suc pancréatique ..... 4[illegible]
LOUISE (E.) Sur une nouvelle méthode d'analyse par les courbes de miscibilité ; son application à l'essai d'essences et de baumes employés en pharmacie et en parfumerie 45
MAILLARD (L. C.). Action du soufre colloïdal sur le métabolisme sulfuré Contribution à l'étude de la sulfo-conjugaison 46
MALLAR (A.). De la décantation et de la gazéification des eaux minérales 38
MALMÉJAC. Action des produits de sécrétion ou de désintégration du bacille tuberculeux sur le micrococcus ureæ 44
MAZÉ. Recherches sur la formation d'acides nitreux dans la cellule vivante 47
MEYER (A.). Dérivés azoïques de la phenylisoxazolone 43
MOUREU (C.) et VALEUR (A.). Préparation de l'isospartéine. Action de l'iodure de méthyle sur cette base 43
MOUREU (C.) et VALEUR (A.). Sur l'isospartéine. Un cas de stéréoisomérie à l'azote 43
ROQUES (F.). Remarques sur le bromure d'ethyle du Codex 44
SABATIER (P.) et MAILHE (A.). Étherification directe par catalyse : préparation des éthers benzoïques 40
SABATIER (P.) et MAILHE (A.). Étherification et saponification directe par catalyse 40
SABATIER (P.) et MAILHE (A.). Dédoublement catalytique des éthers-sels par certains oxydes metalliques 40
SENDERENS (J. B.). Cétones dérivées de l'acide phénylpropionique 40
SENDERENS (J. B.). Cétones dérivées des acides ortho-, méta- et para-toluiques 41
VIGUIER (P. L.). Sur l'aldéhyde α-bromocrotonique 38
WAHL (A.). Sur la condensation de l'ether acétique avec ses homologues supérieurs 39

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Chimie générale.

ALLMAND (A. J.). L'élément Cu | Cu^2O-Alcali | H^2 à 0° ..... [illegible]
BALY (E. C. C.). Le spectre d'absorption du chlorobenzène, des dichlorobenzènes et des chlorotoluènes ..... [illegible]
BAGSTER (L. S.). Propriétés des mélanges binaires de divers gaz liquéfiés ..... [illegible]
COHEN (J. B.). Relation entre isomérie de position et l'activité optique. IX. Pouvoir rotatoire des ethers menthyliques des acides dioxo et oxoacétiques isomériques et des dérivés halogénés des acides gras ..... [illegible]
CRYMBLE (C. B.), SELMAN (A. W.), WELLS (R. C.), ELY (F. W.). Influence des hydrogènes sur le pouvoir rotatoire moléculaire. II. Composés à chaîne ouverte et à noyaux cycliques ..... [illegible]
DOUBLE (F. J.) et TUDOR (A.). Le spectre d'absorption de l'acétylène et de la quinone et de leurs [illegible] ..... [illegible]
DUCLAUX (J.). Sur l'action des rayons cathodiques sur quelques métaux et sur la nature des radiations de perte des [illegible] ..... [illegible]
DUMAS (L.) et ALLMAND (A. J.). Une méthode d'action avec électrolyte alcalin. Hydrogène-alcali ..... [illegible]
HARTLEY (H.) et BALLY (E. C. C.). Sur la détermination de la densité des liquides ..... [illegible]
JACKSON (C. G.). La distillation fractionnée en vapeur et diverses formes de manomètres en verre ..... [illegible]
JONES (W. J.) et LAPWORTH (A.). Nomenclature et la valeur basique de certains acides [illegible] ..... [illegible]
KEYDEL (E.). Sur les [illegible] ..... [illegible]
LANDOLT (H.). Sur [illegible] dans divers minéraux [illegible] ..... [illegible]
[illegible] J. [illegible] La [illegible] Solubilité des sels [illegible] ..... [illegible]
[illegible] Le [illegible] IV. Calcul [illegible] ..... [illegible]
[illegible] Le [illegible] VI. Poids [illegible] les poids moléculaires ..... [illegible]
[illegible] et [illegible] de l'ordre VI. Poids [illegible] nouvel [illegible], déduction [illegible] ..... [illegible]
[illegible] et les [illegible] ..... [illegible]
[illegible] de la [illegible] cristallo- [illegible] ..... [illegible]
[illegible] de dissociation de l'acide [illegible] ..... [illegible]
[illegible] les gels et les solutions [illegible] ..... [illegible]
[illegible] sur [illegible] ..... [illegible]

SUITE DU SOMMAIRE

Pages.

SENTER (G.) et PORTER (A. W.). Facilite de réaction des halogènes dans les composes organiques (VI). Le mécanisme de la catalyse négative 1
SERATP (Z.) et PHILIPPI (E.). Sur l'ascension capillaire des amines, des phenols et des oxyacides aromatiques 5
TURNER (W. E. S.). L'association moleculaire et ses rapports avec la dissociation électrolytique. La complexité moleculaire des composés halogénés 2
TYRER (D.) Le volume d'un corps dissous en solution (II). Influences de l'association moléculaire, de la formation d'une combinaison et de l'ionisation 1
WADE (J.) et MERRIMAN (R. W.). Influence de l'eau sur le point d'ébullition de l'alcool éthylique aux pressions inférieures et supérieures à la pression atmosphérique 6

Chimie minérale.

BAUDISCH (O.). Assimilation des nitrates et des nitrites 13
BURT (F. P.) et USHER (F. L.). Les poids atomiques relatifs de l'azote et du soufre 13
COY (H. N. Mac) et SMITH (H. J.). Équilibre entre les carbonates alcalino-terreux, l'acide carbonique et l'eau 15
COY (H. Mac) et TEST (Ch. D.). Équilibre entre le carbonate de sodium, le bicarbonate et l'eau (II) 15
DERMOTT (F. A. Mac . Quelques expériences sur la formation de l'ammoniac à partir des éléments 13
DUELTER (C.). Sur la conductibilite électrique du diamant et sur l'action des hautes températures sur lui 14
EFANOF (S.). Sur le zinc contenu dans l'eau des conduites zinguées 14
FOOTE (H. W.). Sur la formation des sels doubles (III). Formation des sels doubles entre les sulfates alcalins 15
FOOTE (H. W.) et HAIGH (F. L.). Sur la formation des sels doubles (II). Chlorures doubles de cœsium et de mercure (mercurique) au sein de l'acétone 21
FRIEND (J. A. N.) et BROWN (J. H.). Action des solutions de sel et de l'eau de mer sur le fer à diverses températures 17
FRIEND (J. A. N.), HULL (T. E.) et BROWN (J. H.). Action de la vapeur sur le fer à haute température 16
HARTLEY (W. N.). Les constituants minéraux des poussières atmosphériques 15
HIGGINS (S. H.). Action de l'acide carbonique sur les chlorures decolorants 12
HOLMES (A.). Association du plomb à l'uranium dans les roches et son application à la mesure des temps géologiques 15
HORTON (F.). Le spectre du mercure dans le tube à vide 21
KOURNAKOF (N. S.), GEMTCHOUZNY (S. F.) et TARARINE (V.). Dystectiques irrationnels du système thallium-bismuth 19
LEWIS (G. N.) et RANDALL (M.). Chaleur spécifique des differentes formes de soufre 12
LOSSEF (K.). Sur la regularité de la composition des alliages eutectiques 20
POUCHINE (N. A.) et BASKOF (A. V.). Conductivite électrique des alliages de cuivre et d'étain. 20
POUCHINE (N. A.) et RIABSKY (E. V.). Conductivité électrique des alliages de cuivre et de zinc. 20
PRATT (A.) et JAMES (C.). Oxalate de potassium et d'yttrium 18
RAY (P. C.). Influence de petites quantités de sels ferriques ou de nitrate de manganèse sur la facilité de dissolution du mercure dans l'acide nitrique 16
RENNIE (E. H.) et COOKE (W. T.). Réaction du cuivre et de l'acide nitrique en présence des nitrates métalliques (II) 20
SOKOLOF (N. V.). Composition de l'eau et de la boue du lac de Tinack, près d'Astrakhan 14
SOKOLOF (N.). Sur la composition d'un minerai radio-actif du Caucase 15
STASSÉVITCH (N.). Équilibre dans les systèmes formés d'azotate de zinc, d'ammoniaque et d'eau 18
STRUTT (R. J.). Une modification active de l'azote, produite par la décharge électrique 13
VITTORF (N. M.). Étude de la cristallisation primaire et des transformations successives des alliages de fer et de carbone contenant plus de 4 0/0 de carbone 17
WELSBACH (C. A. von). Notice sur les éléments du thulium 19

Chimie organique.

ANDERSON (B. R.). Étude du fruit du Solanum Dulcamara 34
BAMBERGER (E.) et HAM (W.). Action de l'acide sulfurique concentré sur quelques dérives para-substitués du nitrosobenzène 30
BRAUN (J. von). Sur la décomposition des oxydes d'ammoniums quaternaires 24
BRIGGS (S. H. C.). L'isomèrie des ferrocyanures 27
CLARKE (L.). Diméthyl-2,3-hexane 21
COOPER (W. F.) et NUTTALL (W. H.). Sur quelques réactions de l'α-bromométhylfurfurol 30
CROSSLEY (A. W.) et RENOUF (N.). Cétones hydroaromatiques (II). Triméthyl-1.1.2-cyclohexanone-3 46
DEMIANOF (N. I.) et DEMIANOF (I. N.). Sur l'alcool $\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$ et quelques-uns de ses dérivés ..... N
DEMIANOF (N. I.) et DEMIANOF (I. N.). Sur l'acide $\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}COOH$ .....

SUITE DU SOMMAIRE

DEMIANOF (N. L.) et DOTARENKO (M. N.). Sur un carbure $C_{11}H_{10}$ de [illegible] l'éther acétique $C_{11}H_{10}O_2$, obtenus au moyen du vinylfi[illegible]
CH_3
DEMIANOF (N. L.) et PINEGUINE (S. A.). Sur l'alcool se[illegible]
CH_3
DEMIANOF (N. L.) et TCHIRIKOF (F. V.). Action de l'acide sulfurique [illegible] néthylène [illegible]
FORSTER (M. O.) et NEWMAN (S. H.). Le groupe triazoïque (XVIII) [illegible]
FOX (J. J.) et GAUGE (A. J. H.). Acide [illegible]
GEORGIEVICS (G. v.). Contribution à l'étude de la teinture avec l'acide [illegible]
GEORGIEVICS (G. von). Sur la [illegible] des colorants anthracéniques [illegible] et sur la nature des laques [illegible]
GEORGIEVICS (G. von). Préparation et propriété de [illegible]
GOMBERG (M.) et SENKE (D. Van). Sur le triphénylmethyle XX
GREEN (J.) et SUTHERLAND (B.). Décomposition de l'hydrate de [illegible] en solution aqueuse [illegible]
GROHMANN (O.). Sur l'oxydation des acides méthyl-1 et 7-[illegible] niaque [illegible]
HAITLEY (W. N.) et LEITLE (O. H.). [illegible] des [illegible] [illegible] sous l'influence de l'énergie radiante [illegible]
HILDITCH (T. P.). Condensation intramoléculaire des acides sulfu[illegible] [illegible] des disulfoxydes aromatiques et l'acide sulfurique [illegible]
HILDITCH (T. P.) et SMILES (S.). Constitution du sulfure de [illegible] l'acide sulfurique sur les [illegible] aromatiques [illegible]
HOPE (J.) et ROBINSON (R.). Recherches synthétiques [illegible]
[illegible]

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Electrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique, Stoechiométrie [illegible]

[illegible]

[illegible] l'Editeur du [illegible] [illegible] l'abonnement à ce recueil a été [illegible] pour les Membres de la Société [illegible]

[illegible] prix réduit, les demandes [illegible] DIRECTEMENT l'Administration du [illegible] du Vieux-Collège, à Genève [illegible] de 22 fr. et d'une bande ju[illegible] de l'année courante

SUITE DU SOMMAIRE

Pages.

MALIAROF (K. L.) Action de la formaline sur les carbures de la série du tétrahydrobenzène. 46
MELDOLA (R.) et KUNTZEN (H.). Synthèses effectuées avec les dérivés du phénol contenant un groupe nitré mobile (IV). Quinone-imides ; composés d'ammonium quaternaires asymétriques et carbinols asymétriques 54
MENSCHOUTKINE (B. N.). Sur les combinaisons du trichlorure et du tribromure d'antimoine avec le benzène 28
MENSCHOUTKINE (B. N.). Etude des systèmes formés par les dérivés halogénés du benzène avec le trichlorure et le tribromure d'antimoine 28
MENSCHOUTKINE (B. N.). Etude des systèmes formés par les dérivés nitrés du benzène avec le trichlorure et le tribromure d'antimoine 29
MERRIMAN (R. W.). Dérivés de la coumaranone (I) 51
MILLER (O.). Sur la structure de l'acide naphtalique 40
MOORE (C. W.). La constitution de la scopoletine 51
MOORE (C. W.). Sur quelques dérivés de la gelsemine 58
MULLER (H.). La présence de l'alizarine dans la rhubarbe 53
NEOGI (P.). L'acide orthophosphorique comme agent catalytique déshydratant (I). Condensation de l'acétone en présence de l'acide phosphorique 22
NEOGI (P.). Nitrites de trialcoylammonium et nitrites des bases de la série de la pyridine et de la quinoléine (I) 27
ORTON (K. J. P.), EDWARDS (M. G.) et KING (H.). Purification de l'acide acétique 23
ORTON (K. J. P.) et KING (H.). Une méthode de chloruration. Chloruration des anilines et des phénols 33
PANETH (F.). Sur l'isomérisation de la quinidine (conquinine) et de la cinchonidine par l'acide sulfurique 56
PARRY (W.). Synthèse de pinacones (I) 35
PFANNLER (M.). Sur l'isomérisation de la quinidine (conquinine) par l'acide sulfurique 56
POWER (F. B.) et MOORE (C. W.). Les constituants de la racine de bryone 52
PSCHORR (R.) et KNOEFFLER (G.). Sur la constitution de la morphothébaïne (II) ; synthèse du tétraméthoxyphénanthrène dérivé de la morphothébaïne 57
RADULESCU (D.). Synthèses de combinaisons spirocycliques 45
RADULESCU (D.). Sur la nomenclature des spiranes 45

SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS CHIMIQUES DE FONTAINES

Télégrammes ALBANCHIMIE-LYON

Capital : 500.000 francs.
12, 14, 16, Chemin Saint-Alban,
LYON-MONTPLAISIR

Téléphone : 11-21

Directeur Général : M. G. CHICANDARD. — Directeur Technique : M. A. NICOLLE
Pharmaciens de 1re classe, Licenciés ès-sciences

PRODUITS CHIMIQUES MINÉRAUX ET ORGANIQUES PURS
pour l'Industrie et les Laboratoires
CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE pur du Metal pour synthèses
PRODUITS SPECIAUX POUR LA CHARGE ET LA TEINTURE DES SOIES
PHOSPHATE DE SOUDE, SILICATE DE SOUDE,
EAU OXYGÉNÉE
EAU OXYGÉNÉE PURE ET MÉDICINALE

L'installation de nos Laboratoires nous permet de nous charger à des conditions avantageuses, assurant toute discrétion, des fabrications de Produits spéciaux pharmaceutiques ou industriels

PRIX COURANT ADRESSÉ FRANCO SUR DEMANDE

SUITE DU SOMMAIRE

RAY (P. C.) et RAKSHIT (J. N.). Nitrite de méthylammonium.....
ROSANOFF (M. A.), GULICK (L.) et LARKIN (H. K.). Sur la préparation de l'acétamide.
RUHEMANN (S.). Hydrate de tricétohydrindène (IV). Hydrindantine et ses analogues.
RUPE (H.) et BURGIN (J.). Huile de curcuma (IV). Synthèse de l'acide α-p-tolyl-α-méth
acétique.....
SAYTZEF (M.). Synthèse du méthyléthylnonylcarbinol.....
SAYTZEF (M.). Action du zinc sur le mélange d'éthers-sels halogénés et d'anhydrides
monobasiques saturés.....
SAYTZEF (M.). Action du zinc sur le mélange de menthone et d'iodure d'allyle.....
SAYTZEF (M.). Action du zinc sur le mélange de méthyl-1-cyclohexanone-3 avec
d'allyle.....
SCHRŒTER (G.). Sur les transpositions.....
SEMMLER (F. W.) et SCHOSSBERGER (E.). Sur les constituants des essences. Ébulla
citral ; préparation de l'isogéraniol $C^{10}H^{18}O$.....
SEMMLER (F. W.) et ZAAR (B.). Sur les constituants des essences. Sur l'huile de
phrier et sur la présence de myrténal et d'aldéhyde d-périlitique dans la nature.....
SIDGWICK (N. V.), PICKFORD (P.) et WILSDON (B. H.). La solubilité de l'aniline
solutions aqueuses de son chlorhydrate.....
SIDGWICK (N. V.) et WILSDON (B. H.). La conductivité et la viscosité des solutions
de chlorhydrate d'aniline à 25°.....
TITHERLEY (A. W.) et HICKS (W. L.). La condensation du chlorure d'acétyle et de la
amide.....
TUTIN (F.). Les constituants du bulbe de Buphane disticha.....
TUTIN (J.) et CLEWER (H. W. B.). Les constituants de la rhubarbe.....
VANINE (I.). Action des halohydrines des alcools saturés sur les anhydrides des acide
basiques en présence du magnésium ou du zinc.....
VANINE (J.). Action de l'iodure d'éthyle et du magnésium sur la menthone et la carv
WEIR (J.). Nouveaux dérivés de l'acide aminolauronique.....

Chimie biologique.

DIXON (W. E.). Action pharmacologique du huis sud-africain (Gocomia kamassi).....
DOUGLAS (C. G.) et HALDANE (J. S.). Les causes de l'absorption de l'oxygène par les p
chez l'homme (Communication préliminaire).....
GASKELL (J. F.). Action des rayons X sur la germination des œufs.....
HARDEN (A.) et YOUNG (W. J.). Le ferment alcoolique du suc de levure (VI). Influence
niates et des arsénites sur la fermentation des sucres par le suc de levure.....
HOWE (P. E.), MATTILL (H. A.) et HAWE (P. B.). Études sur le jeûne (III).....
NIERENSTEIN (M.). La transformation des protéines en graisses pendant la mature
fromage. (Communication préliminaire).....
SCHAFER (E. A.) et KENZIE (K. Mac). Action des extraits animaux sur la sécrétion du
VELEY (V. H.). Sur certaines propriétés physiques et physiologiques de la storaine
homologues.....
WALPOLE (G. S.). Action du Bacillus lactis aérogène sur le glucose et la man
Recherche du butane-diol-2 3 et de l'acétylméthylcarbinol formés ; influence de l'
libre sur leur production ; action du B. lactis aérogène sur le fructose.....

Chimie analytique.

BENNER (R. C.) et ROSS (W. M.). Dosage rapide du nickel et du cobalt, au moyen
cathode de toile métallique et de l'anode stationnaire.....
CHARITCHKOF (K. V.). Nouvelle réaction de l'oxyde ferreux.....
CHARITCHKOF (K. V.). Action du peroxyde d'hydrogène sur les sels naphténiques des pr
de manganèse et de cobalt.....
EDWARDS (E. G.) et ORTON (K. J. P.). Recherche et dosage de petites quantités d'a
acétique dans l'acide acétique.....
HINDS (J. I. D.). Méthode aux sulfites pour la séparation et l'identification du calcium
stronium.....
WALKER (W. O.) et RAE (J. A. Mac). Dosage des halogènes dans les composés organiq
WELLS (R. C.). Sensibilité du dosage colorimétrique du litane.....

APPAREILS.

BOLTZ (G. E.). Fiole pour laver les précipités avec fourniture automatique. Cent

MASSON ET Cie, EDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (6e)

Le plus sérieux — Le mieux informé — Le plus complet

Le mieux illustré — Le plus répandu

DE TOUS LES JOURNAUX DE VULGARISATION SCIENTIFIQUE

Fondé en 1873 *par* GASTON TISSANDIER

LA NATURE

REVUE DES SCIENCES

et de leurs Applications aux Arts et à l'Industrie

JOURNAL HEBDOMADAIRE ILLUSTRE

DIRECTION :

L. DE LAUNAY
Professeur à l'École des Mines
et à l'École des Ponts et Chaussées,

E.-A. MARTEL
Ancien Président de la Commission centrale
de la Société de Géographie.

Chaque numéro comprend

SEIZE PAGES GRAND IN-8° COLOMBIER

tirées sur beau papier couché, luxueusement illustrées de tres nombreuses figures. contenant de nombreux articles de vulgarisation scientifique, clairs, intéressants, variés, signés des noms les plus connus et les plus estimés.

UN SUPPLÉMENT ILLUSTRÉ DE HUIT PAGES CONTENANT

Les Nouvelles scientifiques, recueil précieux d'informations.
Sous la rubrique Science appliquée, la description des *petites inventions nouvelles* et des *appareils inédits* (photographie, électricité, outillage d'amateur, physique, chimie, etc.), *pratiques, intéressants ou curieux.*
Des recettes et procédés utiles.
Des récréations scientifiques.
Une bibliographie.
La Boîte aux Lettres, par laquelle les milliers d'abonnés de *La Nature* correspondent entre eux. C'est aussi sous cette rubrique que la Direction répond, avec une inlassable complaisance, aux demandes les plus variées des abonnés.
Le Bulletin météorologique de la semaine.

PARIS		DÉPARTEMENTS		UNION POSTALE	
Un an	20 fr.	Un an	25 fr.	Un an	26 fr.
Six mois	10 fr.	Six mois	12 50	Six mois	13 fr.

Abonnement d'essai **gratuit** d'un mois sur demande.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Extrait du règlement d'impression.

I. — *Conditions et delais de publication des mémoires ori*

Tout mémoire doit être présenté en séance. L'étendue n'en doit pas dépasse sauf autorisation de la Commission d'impression (Séances le premier lundi mois, août, septembre et octobre exceptés). L'objet du mémoire doit être ex d'ordre chimique.

Si le mémoire comporte des figures, les clichés doivent être fournis par (sur zinc ou cuivre) ; toutefois la Société se charge de la confection des cliché et de cristaux sur fourniture d'un dessin à l'échelle.

L'impression, la correction et la publication d'un mémoire ont lieu en gén 30 jours, pourvu que ce délai coïncide avec les dates de publication du *Bulletin* chaque mois), et que l'auteur effectue ses corrections dans les cinq jours.

Il est fourni gratuitement 50 tirés à part de chaque mémoire ; ceux-ci son environ un mois après l'apparition du mémoire.

En cas de retrait d'un mémoire déjà composé, les frais de suppression seront de l'auteur.

II. — *Communications en séance.*

Les titres des communications en séance ne pourront figurer à l'ordre de convocation, que s'ils sont adressés au Secrétaire-Général au moins huit jo séance.

Paiement des cotisations.

Les cotisations sont payables d'avance. Le Trésorier enverra dans le cours un recouvrement postal (frais en plus) aux membres de la Société résidant France, en Algérie ou Tunisie, qui ne seraient pas en règle au commencement Cette mesure n'étant pas applicable aux membres résidant à l'étranger, ce effectuer leur paiement par chèque payable à Paris ou par mandat postal, trésorier.

Le service du *Bulletin* sera supprimé après un nouvel avis aux membres qu pas acquitté, fin février, la cotisation de l'année courante.

Le non-paiement de la cotisation pendant un an entraînera la radiation de Cette radiation sera prononcée par le Conseil de la Société, sur la propo Commission des Finances.

Remplacement des bulletins non parvenus

Les réclamations ayant trait aux bulletins égarés par la poste doivent ê dans le plus bref délai. Il ne pourra en tous cas être donné satisfaction qu'e adressées au plus tard un mois après la publication de la table annuelle couv

TARIF DE PUBLICITÉ

DES ANNONCES DE LA COUVERTURE

du « Bulletin de la Société chimique de France »

	UN AN		SIX MOIS	
	EXTÉRIEUR.	INTÉRIEUR.	EXTÉRIEUR.	IN
Une page.....	600 fr.	500 fr.	360 fr.	
Une demi-page.....	350	300	190	
Un quart de page.....	180	160	100	
Un septième de page...	125	110	75	

Les insertions à la ligne ou de moindre durée sont traitées S'adresser à l'agent de la Société : M. Mouly, 44, rue de Renne

Adresser tout ce qui concerne le « Bulletin » et l'Administra Société à M. P. Freundler, Secrétaire-Général, 44, rue de Ren

dresser tout ce qui concerne les finances à M. G. Chem us de la Sorbonne, Paris.

MAISON SPÉCIALE POUR LA CONSTRUCTION DES APPAREILS

DE CHIMIE & DE PHYSIQUE

FONDÉE EN 1861 PAR A. FONTAINE

Ancien fabricant de Produits chimiques, Chevalier de la Légion d'honneur.

SON FILS & SUCCESSEUR G. FONTAINE

PARIS. — 16, 18 ET 20, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, ET 24, RUE RACINE

Depuis 1884, M. G. FONTAINE a joint les Produits chimiques.

AVIS

Une usine importante de produits chimiques de l'étranger, cherche un spécialiste pour la fabrication d'hydrosulfite liquide et solide. Offres sous chiffres Hydrosulfite 1911, à l'Administration de ce journal.

MASSON ET Cie, EDITEURS, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (6e)

LE RADIUM

Journal de Physique théorique et expérimentale

Publié sous la direction de

Mme CURIE, MM. d'ARSONVAL, BLONDLOT, DEBIERNE, FÉRY, Ch.-E. GUILLAUME, LANGEVIN, J. PERRIN, RUBENS, RUTHERFORD, SAGNAC, VIALARD,

par

Jacques DANNE

avec la collaboration de nombreux Physiciens.

Le " **Radium** " publie chaque mois tout ce qui concerne la **Radioactivité**, l'**Electronique**, les **Radiations**, l'**Ionisation**, l'**Atomistique** et les **Phénomènes cosmiques physiques et chimiques** qui en dépendent.

Cette publication est faite sous forme de **Mémoires originaux** émanant des principaux laboratoires de recherches, de **Mémoires étrangers** particulièrement importants, d'**Analyses** détaillées comportant, s'il y a lieu, des figures et des tableaux, d'**Analyses de livres et de brochures**, d'**Index bibliographique** réunissant au jour le jour, sous une forme simple et facile à consulter, tout ce qui paraît dans les principaux périodiques (le " **Radium** " examine environ 250 périodiques, Comptes rendus ou Bulletins de Sociétés françaises ou étrangères). Depuis deux ans, le " **Radium** " a entrepris la publication de **TABLES DE CONSTANTES**.

TABLES DE CONSTANTES DÉJA PUBLIÉES :

Tables des constantes radioactives (dressées par L. KOLOWRAT).
Tables des minerais radioactifs (dressées par B. SZILARD).
Tables des fonctions exponentielles relatives à l'émanation du radium (dressées par L. KOLOWRAT).
Tables des constantes de l'ionisation (dressées par H. LABY).

Toutes les *analyses* sont confiées à des *physiciens expérimentés* ; elles sont établies de telle façon qu'en premier examen, le lecteur puisse se dispenser de lire le mémoire original ; elles paraissent dans un *délai aussi bref que possible*.

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL :

Paris..... 25 fr. | Départements..... 28 fr. | Etranger..... 32 fr.

PRIX DES COLLECTIONS :

Année (1904) : 15 fr. — Tome II (1905) : 100 fr. — Tomes III (1906) à VIII (1911) : chacun 25

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VER

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chimie et à la Faculté des Sciences de Paris.

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRI

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE. . Téléphone

E. ADNET, Constructeur

26, rue Vauquelin — PARIS — Boulevard St-Michel, 38

APPAREILS DE CHIMIE ET DE BACTÉRIOLOGIE

VERRERIE — PORCELAINE — TERRE — GRÈS

VERRERIE GRADUÉE

FOURNITURES POUR MICROGRAPHIE

DÉPOSITAIRE DES MICROSCOPES ET JUMELLES DE ZEISS

Envoi des Catalogues illustrés — TÉLÉPHONE 806-19

ANCIENNE MAISON FONTAINE, PELLETIER & ROBIQUET, MEMBRES DE L'INS

GRAND PRIX Paris, 1889

BILLAULT, 22, rue de la Sorbonne, Paris

CHENAL, DOUILHET et Cie, Successeurs

GRAND PRIX Paris, 18

GRANDS PRIX : Paris, 1889 et 1890.

PRODUITS CHIMIQUES PURS pour les sciences.

PRODUITS pour la Pharmacie, la Pyrotechnie, la Photographie, la Céramique et la Ve

APPAREILS DE CHIMIE ET PHYSIQUE, Verrerie, Porcelaine, Verrerie graduée,

Seuls représentants des BALANCES : H. L. BECKER fils et Cie, de Bruxell

En France : HENRI-LOUIS BECKER ; E.-L. DE REEDE, Successeur.

Les Établissements POULENC Frè

122, Boulevard Saint-Germain. — PARIS

PRODUITS CHIMIQUES PURS

Microtomes IUNG

MICROSCOPES WINKEL

(Vente exclusive en France).

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, TROUVELOT, Dr, 4, rue de Rouilly. — 1 Mai 1893.

20 Décembre 1912 4e série, t. XI-XII, n° 24

Univ. of Illinois Library JAN 15 1913

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

ET LES BREVETS FRANÇAIS

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, LINDET, L. MAQUENNE.

RÉDACTEURS :

MM. V. AUGER, A. BINET, BLAISE, L. BOURGEOIS, P. CARRÉ, A. CORVISY, HÉBERT, MARCH, MARIE, F. REVERDIN, SOMMELET, P. THOMAS, V. THOMAS, VÈZES, WAHL.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS.

3, rue Michelet, Paris.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux et Mémoires ..... Tome XI, p. 1025 à 1048
Analyse des Travaux étrangers..... Tome XII, p. 1537 à 1632

Le *Bulletin* paraît en deux parties : **Mémoires — Travaux étrangers**, destinées à être, en fin d'année, classées et reliées séparément. Il est servi gratuitement à tous les membres de la Société.

Les personnes étrangères à la Société peuvent s'abonner aux prix suivants :

Un an : Paris, 35 fr. — Départements, 37 fr. — Union postale, 38 fr.

Périodicité bi-mensuelle (5 et 20 de chaque mois).

Les abonnements peuvent être pris aux **Bureaux de la Société**, *44, rue de Rennes.*

PARIS

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain (6e)

1912

Les réunions de la Société chimique ont lieu les deuxième et quatrième vendredis de chaque mois, excepté pendant les mois d'août, septembre et octobre.

Secrétaire général. A. VALEUR, 73, boulevard Montparnasse, Paris.

SUITE DU SOMMAIRE

Pages.

KOERBER (F.). Réponse à M. Lussana. Sur l'influence de la pression et de la température sur la conductivité électrolytique des solutions 1543
KOURNAKOF (N. S.) et ANISSIMOF (P. A.). Frottement intérieur du système : brome-oxyde d'éthyle 1539
KOURNAKOF (N. S.) et GLASOUNOF (A. I.). Alliages du cadmium avec l'argent et le cuivre 1544
LÉVI-MALVANO (M.) et MARANTONIO (M.). Sur les alliages légers d'aluminium, zinc et cuivre 1545
MOLES (E.). Le bibromure d'éthylène comme dissolvant cryoscopique 1546
OBLOFF (G.). La cinétique des réactions chimiques 1540
PAPPADA (N.). Or et platine colloïdaux 1542
PARRAVANO (N.) et CÉSARIS (P. de). Les alliages d'arsenic et d'antimoine 1545
PARRAVANO (N.) et SIROWICH (G.). Sur les phénomènes de cristallisation dans les systèmes ternaires (V); mélanges ternaires avec une lacune de solubilité à l'état liquide et une à l'état solide 1544
PARRAVANO (N.) et SIROWICH (G.). L'analyse termique dans les systèmes quaternaires (III) 1545
PARRAVANO (N.) et SIROVICH (G.). Les alliages quaternaires de plomb-cadmium-bismuth-étain 1545
PODKOPAEF (N. I.). Frottement intérieur du système : anhydride sulfurique et eau (II) 1538
POHA (G.) et TANZI (B.). Recherches sur la vitesse des réactions (I) 1546
PORLEZZA (G.). Sur les spectres du silicium et du fluor, dans les tubes de Geissler 1552
RAKOVSKY (A. V.). Sur l'adsorption (VI). Cinétique de la déshydratation et de l'hydratation des colloïdes 1540
RICHTER (P.). Influence des substances colloïdales sur les nombres de transport et la conductivité de quelques électrolytes 1549
RIVETT (A. C. D.). Influence des sels neutres sur le point de coagulation des mélanges en solution aqueuse 1547
ROHLAND (P.). Sur la capacité d'absorption des hydroxydes de silicium, d'aluminium et de fer (V) 1539
ROLLA (L.). Sur la tension de vapeur des sels mixtes hydratés 1548
SACERDOTI (R.). Contribution à la connaissance des potentiels aux électrodes dans la préparation électrolytique du chlore et de la soude 1551
SACHANOV (A.). Addition à mon mémoire « Dissolvants à faible constante diélectrique » 1551
SACKUR (O.). Réponse 1546
SBORGHI (U.). Sur la manière de se comporter anodique de l'uranium 1551
SCARPA (O.). Sur le calcul de quelques expériences de diffusion 1537
STÉPANOF (I. J.). Sur la conductivité électrique des alliages métalliques et la théorie électronique 1549
TCHÉLINTSEF (V. V.). Vitesse de formation des dibromures oxoniques dans les divers solvants organiques et rôle du milieu dans la cinétique chimique 1548
TELSCHER (F.). Sur une relation entre le volume moléculaire et la structure (disposition réelle des atomes dans la molécule) des combinaisons chimiques solides 1537
TISCHVINSKY (M.). Sur la distillation fractionnée dans un courant de vapeur d'eau 1549
VISILIEVA (Mlle A. F.). Propriétés photochimiques de l'acide tungstique 1552
VOGEL (R.). Sur la cristallisation eutectique 1547
WEGSCHEIDER (R.). Une cause d'erreur dans la façon de caractériser les individus chimiques 1543

Chimie minérale.

ALLEN (E. T.). CRENSHAW (J. L.) et JOHNSTON (J.). Les sulfures de fer minéraux 1566
ANDERLINI (F.). Sur quelques iodures ammoniacaux de cuivre et de mercure. — II. Sur un iodure de cuivre ammoniacal 1567
BECKMANN (E.). Anhydride sulfurique, chlorure de sulfuryle, oxychlorure de sulfuryle et chlorure de chromyle comme solvants ébullioscopiques 1556
BILTZ (W.) et MARCUS (E.). Sur la lunebargite 1560
CALZOLARI (F.). Sur le peroxyde de thorium 1566
FICHTER (F.) et PESTERBUELD (G.). Contribution à la connaissance du chromate mercureux 1567
HEDVALL (A.). Sur le vert de Rinmann 1564
HEMPEL (W.) et WEBER (M. G.). Sur la préparation des hydrogènes sélénié et telluré 1559
JAENECKE (E.). Quelques remarques sur la combinaison $SCaO, 2SiO^2, Al^2O^3$ 1558
JANTSCH (G.). Contribution à la connaissance des nitrates doubles des terres rares 1565
KOHLSCHUTTER (V.) et EYDMANN (E.). Sur les formes de l'argent (II). L'argent en filaments 1559
KROLL (A. V.). Sur les ultraphosphates. — I. Quelques sels des anhydrides externes de l'ac. phosphorique. — II. Recherche thermique des phosphates vitreux de plomb 1557
LIDOF (A. P.). Existence d'un isomère inerte de l'oxane 1555
MARCUS (E.) (en collaboration avec BILTZ (W.). Sur la composition chimique de l'argile salée rouge, d'après les analyses 1559
MARINO (L.) et QUINTANI (V.). Recherches sur les sélénites asymétriques 1557
MOLES (E.) et GOMEZ (L.). Sur le chlorure de chromyle 1560
MULLER (E.). Sur la formation des oxydes d'azote par l'action de l'étincelle dans l'air liquide 1564
RUCK (U.) et STEINMETZ (H.). Acide sulfocyanhydrique ; sa préparation, ses propriétés 1554
SAHA (H.) et CHOUDHURI (K.). Action de l'ammoniaque sur les bromure et iodure mercureux 1567
SALOMONE (G.). Sur les produits d'explosion de l'acide cyanhydrique 1558
SALVADORI (R.). Perchlorates hydratés et ammoniés de cobalt, nickel, manganèse, cadmium, zinc et cuivre 1564
SCHWARZ (R.). Sur la façon dont se comportent chimiquement les diverses modifications d'ac. silicique ..... [illegible]
TRAUBE (W.). Action de l'ozone sur les hydrates alcalins ..... [illegible]
WHYTLAW-GRAY (R.) et RAMSAY (W.). Le poids atomique du radium ..... [illegible]
WILKE-DOERFURT (E.) et HEYNE (G.). Sur les chlorures ferroso rubidiques et cesiques ..... [illegible]

SUITE DU SOMMAIRE

Pages.

Chimie organique.

BETTI (M.) et GIFFEN (J. van). Sur la décomposition des cyanhydrines racémiques avec une base optiquement active 1580
BHADURI (K.). Hyposulfite cuprosodique et acétylénure acétyléno-cuprique 1568
BIANCHI (G.). Addition de l'éthylidène-bisuréthane à l'acétylacétone (II) 1579
CALZOLARI (F.). Sur les composés de quelques sels métalliques avec la caféine 1608
CHESTAKOF (P. I.) et KASANOF (N. N.). Sur la réaction des amidines avec l'éther acétylacétique 1608
CIUSA (R.). Dérivés nitrés et nitro-hydrazones 1573
CIUSA (R.). Sur les produits d'addition des dérivés du trinitrobenzène avec quelques substances aromatiques azotées 1573
CIUSA (R.). Sur les dérivés nitrés aromatiques 1573
CIUSA (R.) et TERNI (A.). Action de l'hydroxylamine sur les cétones du type RCH : CH.CH : CH CO.R 1579
CIUSA (R.) et VECCHIOTTI (L.). Recherches sur les hydrazones 1673
CLARKE (C. H.) et FRANCIS (F.). Sur quelques dérivés de la triacétonamine 1601
CONTARDI (A.). L'éther hexaphosphorique de l'inosite (I) 1584
CREMER (M.) et SEUFFERT (R. W.). Sur la phlorine, produit de dédoublement de la phloridzine 1599
CRUIKSHANKS (G. S.). Diacétones-1,5-semicycliques formées par addition de la methyl-3-cyclohexanone avec l'anisylidène-acétophénone et la dibenzylidène-acétone (VIII) 1589
CURTIUS (Th.) et KOF (K.). Sur la réduction des hydrazones et des cétazines de la tétraméthyl-p-diamino-benzophénone et de la fluorénone 1579
DIELS (O.) et STAMM (E.). Sur les dérivés basiques de la cholestérine et la préparation de l'α-cholestylamine 1569
EHRLICH (F.). Sur l'extraction du chlorhydrate de bétaïne des mélasses 1571
ETTINGER (L.) et FRIEDLAENDER (P.). Sur les dérivés 1-méthylés de l'indigotine 1618
ETTINGER (L.) et FRIEDLAENDER. Sur la dibromo-6,6'-indirubine 1620
FISCHER (H.) et BARTHOLOMÆUS (E.). Synthèses de l'acide diméthyl-2,4-pyrrolacétique-5 et de l'acide diméthyl-2,4-pyrrolpropionique-5 1595
FISCHER (Hans) et BARTHOLOMÆUS (E.). Solution de la question de l'hémopyrrol 1610
FISCHER (Otto) et BOESLER (W.). Dérivés de l'harmaline 1608
FISCHER (O.) et ZIEGLER (H.). Contribution à la connaissance de l'α-méthylanthracène et de quelques dérivés de l'anthracène 1581

SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS CHIMIQUES DE FONTAINES

Télégrammes ALBANCHIMIE-LYON

Capital : 500.000 francs.
12, 14, 16, Chemin Saint-Alban,
LYON-MONTPLAISIR

Téléphone : 11-21

Directeur Général : **M. G. CHICANDARD.** — Directeur Technique : **M. A. NICOLLE**
Pharmaciens de 1re classe, Licenciés ès-sciences

PRODUITS CHIMIQUES MINÉRAUX ET ORGANIQUES PURS
pour l'Industrie et les Laboratoires
CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE pur du Métal pour synthèses
PRODUITS SPÉCIAUX POUR LA CHARGE ET LA TEINTURE DES SOIES
PHOSPHATE DE SOUDE, SILICATE DE SOUDE,
EAU OXYGÉNÉE
EAU OXYGÉNÉE PURE ET MÉDICINALE

L'installation de nos Laboratoires nous permet de nous charger à des conditions avantageuses, assurant toute discrétion, des fabrications de Produits spéciaux pharmaceutiques ou industriels

PRIX COURANT ADRESSÉ FRANCO SUR DEMANDE

SUITE DU SOMMAIRE

Pages.

FISCHER (O.) et ZIEGLER (H.). Sur les sels oxoniums de quelques éthers oxy-anthraquinoniques 1581
FORTINSKY (B. F.). Sur quelques dérivés du diphényle 1578
FRANCESCONI et SCARAFIA (P.). Essence de la santoline chamœcyparissus (action de l'hydroxylamine II) 1591
FRANZEN (H.). Action de la formaldéhyde sur le cyanure de potassium 1572
FRIEDLAENDER et LENK. Sur l'ortho et la para mercapto-benzaldéhyde 1577
GASTALDI (C.). Sur la saponification d'une cyanhydrazone 1578
GEORGI (R.). Dicétone-1.5-semicyclique dérivée de la cyclopentanone et de la benzylidène-acétophenone (IV) 1587
GEORGI (R.) et SCHWYZER (A.). Essais d'addition de la d. fenchone ou du camphre avec la benzylidène-acetophénone ou d'autres cétones α.β non saturées (IX) 1590
GERMAIN (A.). Contribution à l'étude de l'oxydation de la sparteine par le permanganate de potassium 1610
GIGLI (T.). Sur deux sources de gaz inflammable découvertes sur le territoire de Pise 1568
GUTBIER (A.) et FLURY (F.). Sur les sels halogenés du tellure 1571
HORRMANN (P.). Sur la constitution de la picrotoxinine 1593
IPATIEF (V. N.). Sur l'hydrogénation catalytique et sous pression des alcools non saturés, des aldéhydes, des cétones et des dicétones 1569
IPATIEF (V. N.). Sur l'hydrogénation catalytique et sous pression des hydrates du carbone 1573
IVANOF (A.). Sur le para-fioxydiphénylisopentane 1576
KALB (L.). Sur le déhydroindigo (IV); ses produits d'addition 1617
KALB (L.) et BAYER (J.). Sur la phényl-2-indolone et le phénylindoxyle 1598
KŒNIG (W.). Sur la constitution des colorants de la cyanine 1600
KIJNER (N.). Décomposition des bases pyrazoliniques comme moyen d'obtention des dérivés du cyclopropane 1605
KEFSTER (W.). Constitution de l'hémine 1611
LIEBIG (H. von). Sur la formule du benzène d'Armstrong 1573
LIOUBAVINE (N. N.). Quelques remarques au sujet du mémoire d'Ostromisslenski « Sur la structure du bromure de vinyle polymérisé et du caoutchouc » 1591
LIPP (A.) et KUHN (E.). Contribution à la connaissance de la cire de Ghedda ou des Indes orientales 1571
LOUTCHINSKY (I.). Nouvelles réactions de la diphénylamine 1575
MAJIMA (R.). Sur le composant principal de la laque du Japon; réduction catalytique de l'urushiol 1593
MASCARELLI (L.) et RECUSANI (G.). Sur les deux formes du decahydro-β-naphtol (cas particulier de stéréochemie) 1591
MASCARELLI (L.) et TOSCHI (B.). Recherches relatives aux substances aromatiques contenant de l'iode plurivalent 1573
MOHLAU (R.). Sur les anthraquinonyl-monohydrazines 1582
MOHLAU (R.). Sur une nouvelle synthèse des anthraquinony-hydrazines 1584
NEUBERG (C.). A propos de la réaction de la methylphenylhydrazine sur le sucre de raisin 1575
ODDO (B.). Synthèses dans le groupe du pyrrol. Bases pyridine pyrrolidiques (IV) 1597
ODDO (B.). Synthèses dans le groupe de l'indol. Acides N et C methyl-indolo-carboniques (III) 1597
ODDO (B.) et DAINOTTI (G.). Synthèses dans le groupe du pyrrol (V) ..... et cétones pyrrolidiques 1596
ODDO (B.) et DAINOTTI (G.). Synthèses dans le groupe du pyrrol. VI. Action des anhydrides organiques sur le magnésylpyrrol 1596
PARCK (K.). Mono- et di-benzyl-β-phénethylamines 1577
PIERONI (A.). Les hypochlorites dans la formation de l'indigotine 1598
PILOTY (O.) et HANNHAUSER (S. J.). Sur la constitution de la mesoporphyrine colorant du sang 1613
PILOTY (O.) et HANNHAUSER (S. J.). L'acide déhydrocholique produit d'oxydation et dérivé de l'acide biliaque 1615
PONZIO (G.). Sur le passage du groupe nitro d'un atome de carbone aliphatique sur le noyau benzénique 1574
PONZIO (G.). Sur la migration du groupe nitré 1574
PSCHORR (R.). Constitution de la morphine. Dégradation des éthers oxydes methyliques des α et β methylimoplatinines en trimethoxy-phenanthrènes 1604
RABCHEWITZ (TURKOWSKY) (J.). Action des acétates sur les éthers des acides minéraux 1578
RABE (P.). Sur les cétones du quinquina. Synthèses [illegible] 1612
REVERDIN (F.) et LIEBI (J.). Action de l'acide sulfurique [illegible] sur quelques nitramines aromatiques (II). Dérivés [illegible] 1575
ROSENBERG (A.). Dicétones 1.5 semicycliques de la série du [illegible] dérivées de la methyl-cyclohexanone et de la [illegible] (VI) 1588
SIEFTSCH (J.). Sur la [illegible] 1574
SONN (A.). Sur la [illegible] 1592
SPATTINO (R.) et GUCCHIAROMI (A.). Produits [illegible] avec les aldehydes 1599
SPATTINO (R.) et SALIMEI (G.). Sur la [illegible] phenylpyrazoline et de [illegible] 1600
STORRI (H.). Dicétones 1.5 semicycliques de la série du [illegible] 1585
STORRI (H.). Dicétones 1.5 semicycliques de la série du cyclohexane (I) 1586
STORRI (H.) et ROSENBERG (A.). Cétones [illegible] par addition de la methylène-acétophenone (III) 1586
STOLLENWERK (H.). Nouveau procédé pour extraire de [illegible] chlorhydrate de betaïne, séparation de glycocolle, de la betaïne et de l'acide [illegible] dans les produits de betaïne et quelques [illegible] 1570
STRIEGLER (G.). Dicétones 1.5 semicycliques [illegible] par [illegible] de la methylcyclopentanone et de l'acétophenone et [illegible] 1585
STRIEGLER (G.). Dicétones 1.5 semicycliques [illegible] de la methylcyclohexanone et de la piperonylidène-acétophenone VII 1586

SUITE DU SOMMAIRE

Pages.

SCHOLL (R.), EBERLE (F.) et TRITSCH (W.). Sur quelques nouvelles azines et diazides de la série anthracénique 887
SÉMÉNOF (V. M.). Nouveaux phénomènes de stéréo-isomerie dans la série des acides monobasiques non saturés 853
SÉMÉNOF (V. M.). Sur l'isomérisation des acides α.β non saturés en γ-lactones 854
SEMMLER (F. W.) et SCHLOSSBERGER (E.). Sur les constituants des huiles essentielles. Composition de l'essence de xanthoxylum aubertia (Evodia aubertia Cardemcy) et de xanthoxylum alatum Roxb 876
STADNIKOF (G. L.). Réaction du nitrile de l'acide α-oxyisobutyrique sur l'éthéro-nitrile de l'acide α.α-diphényliminodiacétique 863
STADNIKOF (G. L.). Sur la question des combinaisons oxoniques 865
STEINKOPF (W.) et MALINOWSKI (W.). Sur l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool méthylique sur les nitriles substitués négativement 857
STEINKOPF (W.) et SUPAN (A.). Sur les dérivés nitrés aliphatiques (XI). Sur l'acide α-nitroisobutyrique 850
STOERMER (R.) et FRIEMEL. Action des phénols homologues sur le dibromure de l'acide méthylcoumarique (II) 877
TRAUBE (W.). Action de quelques hydrates métalliques sur les solutions d'alcoylène-diamine. 853
TSCHITSCHIBABIN (A. E.). Recherches dans le domaine des dérivés du trinaphtylméthane 867
WEDEKIND (E.) et MILLER. Sur les hydrocarbures de la série du cyclobutane 870
WILLSTAETTER (R.) et WASER (E.). Sur le cyclo-octatétrène 873
WISLICENUS (W.) et GOEZ (H.). Sur la transformation du groupe nitré en groupe cétonique... 885
ZÉLINSKY (N. D.). Sur la déshydrogénation par catalyse 871
ZÉLINSKY (N. D.). Sur la catalyse élective ; un nouveau tétrahydrobenzène 871
ZUCO (F. M.) et PASQUERO (V.). Sur la clavicepsine, nouveau glucoside extrait du seigle ergoté 853

Chimie biologique.

DERMOTT (F. A. Mac). Sur la stabilité et la nature chimique probable des matières photogéniques des lampyridae 889
DUNLAP (P. L.) et GILBERT (L. O.). Synthèse des graisses au moyen des enzymes 888
HUBBARD (W. S.). Étude sur la digestion artificielle de la soie 891
JONA (J. L.). L'indice de réfraction du milieu de l'œil de divers animaux australiens 893
MALLOCK (A.). Note sur les couleurs irisées des oiseaux et des insectes 893
MARINO ZUCA (F.) et FOA (L.). Sur l'ocreine 892
MATTIL (H. A.) et HAWK (P. B.). Études sur l'ingestion de l'eau (VIII). Utilisation des graisses sous l'influence d'une ingestion copieuse ou modérée d'eau pendant les repas 889
MATTIL (H. A.) et HAWK (P. B.). Études sur l'ingestion de l'eau (IX). Distribution de l'azote bactérien et des diverses autres sortes d'azote dans les matières fécales ; utilisation des protéines sous l'influence d'une ingestion copieuse ou modérée d'eau pendant les repas.... 890
MATTIL (H. A.) et HAWK (P. B.). Études sur l'ingestion de l'eau (X) ; l'expulsion fécale et sa teneur en hydrates de carbone sous l'influence de l'ingestion copieuse ou modérée d'eau pendant les repas 890
PAINE (S. G.). La perméabilité des cellules de levure 893
RAVENNA (C.) et PIGHINI (G.). Sur le métabolisme des moisissures; Recherches sur l'aspergillus fumigatus I 892
THORNSTON (W. M.). L'influence de l'air ionisé sur les bactéries 893
WHITE (G. F.) et ROZIER (W. C.). Expériences comparatives de protéolyse avec la trypsine ... 891
WILLIAMS (K. I.). L'apprêt et la composition chimique de plusieurs poissons anglais 893
ZELLNER (J.). Sur la chimie des champignons supérieurs (VII). Hypholoma fasciculare Huds 893
ZELLNER (J.). La chimie des champignons supérieurs (VIII). Sur la carie du blé (Tilletia levis Kuhn et tritici Winter) 893
ZUCA (F. M.), ONORATO (R.) et GINGANINO (D.). La biotoxine. Dernières recherches expérimentales 892

Chimie végétale.

FRANCESCONI (L.) et SERNAGIOTTO (E.). Localisation et distribution de l'essence dans le bupleurum fruticosum (I) 894
KASTLE (J. H.) et HADEN (R. L.). Sur les changements de coloration que présentent les fleurs bleues de la chicorée sauvage 895
RAVENNA (C.). Sur l'origine et sur la fonction physiologique des pentosanes dans les plantes 895
RAVENNA (C.) et ZAMORANI (M.). Sur la signification des mucilagines dans la germination des semences 894
RAVENNA (C.) et BABINI (V.). Contribution à l'étude de la formation des alcaloïdes du tabac 895
SULLIVAN (M. X.). Origine de la créatinine dans le sol 894

Chimie analytique

BOWSER (L. T.). Recherche qualitative du potassium, à l'état de nitrite double cobaltico-potassique 896
CAVAZZI (A.). Sur la détermination quantitative du cuivre dans le sulfate commercial, par les hypophosphites alcalins 897
DONAU (J.). Sur les analyses quantitatives effectuées avec de faibles quantités de précipités ..... [illegible]
IVANOF (A. A.). Modification de l'analyse qualitative des mélanges minéraux complexes ..... [illegible]

INSTRUMENTS DE PRÉCISION EN VE

CONSTRUCTEUR

G. BERLEMONT, 11, rue Cujas — Paris.

Chargé des Cours du Travail du Verre à l'École de Physique et de Chim
et à la Faculté des Sciences de Paris

INSTALLATION TECHNIQUE DE LABORATOIRES SCIENTIFIQUES ET INDUSTR

VERRERIE, TERRE, GRÈS, PORCELAINE, CHAUFFAGE. Télégraphie

E. ADNET, Constructeur

26, rue Vauquelin — PARIS — Boulevard St-Michel, 38

APPAREILS DE CHIMIE ET DE BACTÉRIOLOGIE

VERRERIE — PORCELAINE — TERRE — GRÈS

VERRERIE GRADUÉE

FOURNITURES POUR MICROGRAPHIE

DÉPOSITAIRE DES MICROSCOPES ET JUMELLES DE ZEISS

Envoi des Catalogues illustrés — TÉLÉPHONE 808-18

ANCIENNE MAISON FONTAINE, PELLETIER & ROBIQUET, MEMBRES DE L'

GRAND PRIX Paris, 1889

BILLAULT, 22, rue de la Sorbonne, Paris

CHENAL, DOUILHET et Cie, Successeurs

GRANDS PRIX : Paris, 1889 et 1900.

PRODUITS CHIMIQUES PURS pour les sciences.

PRODUITS pour la Pharmacie, la Pyrotechnie, la Photographie, la Céramique et la

APPAREILS DE CHIMIE ET PHYSIQUE, Verrerie, Porcelaine, Verrerie gradu

Seuls représentants des BALANCES : H. L. BECKER fils et Cie, de Bru

En France : HENRI-LOUIS BECKER ; E.-L. de REEDE, Successeur

Les Établissemen

POULENC FR

122, Boulv. Saint-Germa

PRODUITS CHIMIQUES

VERRERIE SOUF

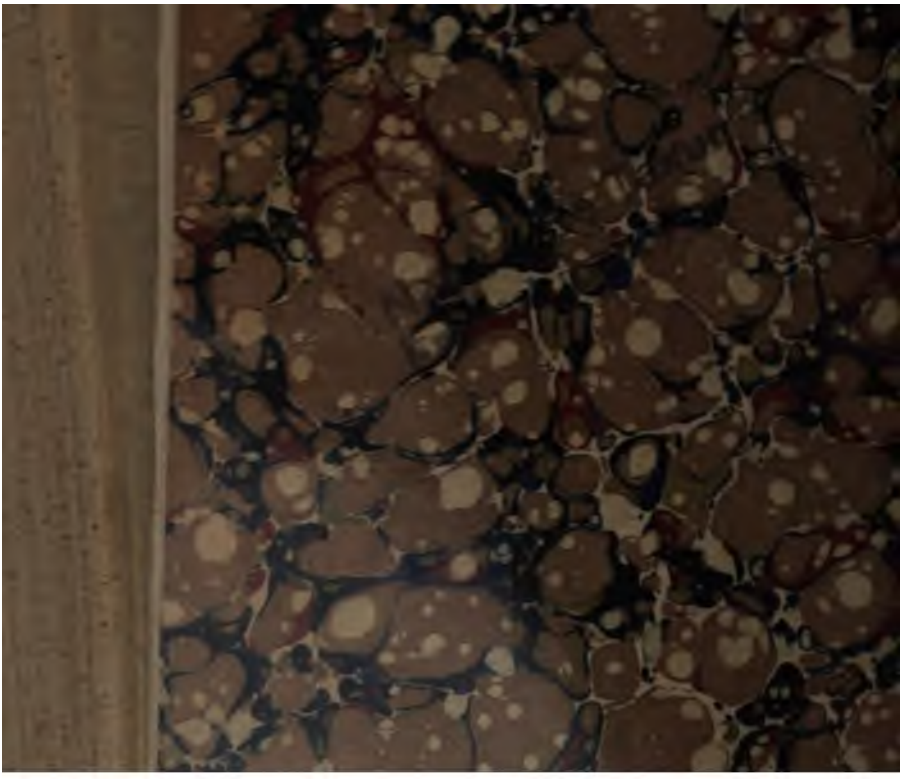
ET GRADUÉ

Appareils de ch

BALANCES, MICROS

Instruments de p

Imprimerie Paul Dupont, Trouvillier, Dr, 4, rue du Bouloi. — Cl. 1er 7 1905.



CHEMISTRY

Chemistry